

THÈSES

Présentées à la Faculté des Sciences
de Nancy

Pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Georges HOYNANT

Ingénieur E. N. S. I. C.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Influence Inhibitrice de Traces de Composés Hydrogénés
sur la Vitesse d'Oxydation des Graphites Artificiels

DEUXIÈME THÈSE

Les Zéolithes en tant qu'Adsorbants Sélectifs des Gaz

Soutenues le 25 Avril 1959 devant la Commission d'Examen

MM. H. GUÉRIN Président

J. AUBRY
X. DUVAL
M. LETORT } *Examineurs*

1959

THÈSES

Présentées à la Faculté des Sciences
de Nancy

Pour obtenir le grade d'Ingénieur-Docteur

par

Georges HOYNANT

Ingénieur E. N. S. I. C.
Licencié ès-Sciences Physiques

PREMIÈRE THÈSE

Influence Inhibitrice de Traces de Composés Hydrogénés
sur la Vitesse d'Oxydation des Graphites Artificiels

DEUXIÈME THÈSE

Les Zéolithes en tant qu'Adsorbants Sélectifs des Gaz

Soutenues le 25 Avril 1959 devant la Commission d'Examen

MM. H. GUÉRIN *Président*

J. AUBRY
X. DUVAL *} Examinateurs*
M. LETORT

1959



UNIVERSITE DE NANCY - FACULTE DES SCIENCES

DOYEN : M. URION

ASSESEUR : M. ECHEVIN

DOYENS HONORAIRES : MM. HUSSON, CORNUBERT, DELSARTE

PROFESSEURS HONORAIRES : MM. DARMOIS E., GUTTON, CROZE, DARMOIS G., RAYBAUD, FALLOT, LAFFITTE, LERAY, HUSSON, DONZELOT, JOLY, LAPORTE, EICHHORN, CAPELLE, GODEMENT, DUBREIL, SCHWARTZ, DIEUDONNE, de MALLEMANN, LONGCHAMBON, OLMER, DODE, GAUTHIER.

MAITRES DE CONFERENCES HONORAIRES : MM. RAUX, LIENHART.

PROFESSEURS :

MM. CORNUBERT	Chimie organique	MM. GUILLIEN	Electronique
CHEVALLIER	Physique	GIBERT	Chimie phys. et électrochimie
URION	Chimie biologique	HERVE	Calcul diff. et intégral
DELSARTE	Analyse supérieure	LEGRAS	Mécanique rationnelle
REMY	Zoologie	DAVID	Chimie biologique
ROUBAULT	Géologie	BOLFA	Minéralogie
GUERIN	Chimie industrielle	NICLAUSE	Chimie
VEILLET	Biologie animale	FAIVRE	Physique appliquée
ECHEVIN	Botanique	AUBRY	Chimie minérale
WAHL	Chimie org. industr.	COMOLET	Mécanique physique
BARRIOL	Chimie théorique	DUVAL	Génie chimique
BIZETTE	Physique	COPPENS	Radiogéologie

MAITRES DE CONFERENCES :

MM. WERNER	Botanique	MM. HILLY	Géologie de la Lorraine
FRUHLING	Radiotechnique	MALAPRADE	Chimie
GAYET	Physiologie	REGNIER	Chimie minérale
MANGENOT	Phytopathologie	LE GOFF	Génie chimique
LIONS	M.M.P.	KERN	Minéralogie
GARNIER	Agronomie	WEPPE	Minéralogie appliquée
BRUHAT	Mathématiques générales	LERMUSIAUX	Physique de l'état métallique
SADRAN	Géochimie	BERNARD	Géologie
CHAPON	Chimie biologique	ARAGNOL	Mathématiques (propédeutique)
HADNI	Physique	BONVALET	Mécanique appliquée
Mme ROIZEN	Physique	BASTICK	Chimie
		RENARD	Physique théorique et nucléaire

SECRETAIRE : M. LAPOINTE.

- P R E M I E R E T H E S E -

INFLUENCE INHIBITRICE de TRACES de COMPOSES HYDROGENES

s u r l a

VITESSE d'OXYDATION des GRAPHITES ARTIFICIELS

o o
 o



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555807_0039

A M E S P A R E N T S

Témoignage de reconnaissance

A M O N M A I T R E

Monsieur le Professeur M. LETORT

Directeur Général Scientifique
du Centre d'Etudes et de Recherches
des Charbonnages de France

Hommage respectueux

© 2006 The Authors
Journal compilation © 2006 Blackwell Publishing Ltd

BIBLIOGRAPHIE 77

A V A N T P R O P O S

Ce travail, qui s'inscrit dans le cadre des nombreuses recherches concernant le mécanisme d'oxydation du carbone dirigées par Monsieur le Professeur M. LETORT, a été entièrement effectué en son laboratoire, à Nancy.

Nous exprimons à notre Maître notre gratitude profonde pour l'intérêt constant et les conseils qu'il nous a prodigués tant à l'école qu'au cours de notre travail de thèse.

Que Monsieur le Professeur X. DUVAL, qui nous guida au cours de ce travail, trouve ici l'expression de notre reconnaissance pour les conseils précieux qu'il n'a cessé de nous donner.

Nous remercions très sincèrement Monsieur le Professeur H. GUERIN et Monsieur le Professeur J. AUBRY d'avoir bien voulu faire partie de notre Jury.

Nous tenons également à adresser nos remerciements à toute l'équipe du Laboratoire de Monsieur le Professeur M. LETORT et tout spécialement à L. BONNETAIN et à F. COLLART, pour leurs conseils éclairés.

Ce travail a été effectué grâce à l'aide matérielle de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine. Nous tenons à exprimer notre vive gratitude à Monsieur LONG, Directeur Général Scientifique au Service Général des Recherches pour l'intérêt bienveillant qu'il nous a manifesté au cours de notre travail.

I N T R O D U C T I O N



I N T R O D U C T I O N

L'oxydation du carbone présentant un grand intérêt industriel, de très nombreux travaux lui ont été consacrés; le matériau de départ existe sous des variétés diverses : anthracites, cokes, "carbones industriels", graphite et diamant. Monsieur le Professeur LETORT a choisi d'orienter les recherches de son laboratoire sur le graphite : cette variété est en effet bien définie et la connaissance de la cinétique de combustion du graphite permettrait de mieux comprendre le comportement de carbones industriels plus complexes comme les cokes métallurgiques et les graphites pour électrodes.

L'oxydation du graphite par l'oxygène ou par le gaz carbonique a été étudiée par de nombreux auteurs et dans des conditions expérimentales différant, soit par le type de graphite utilisé (charbons actifs graphitisés, graphites pour électrodes de spectroscopie, graphite provenant de la dissociation du carborundum, graphite naturel purifié, filaments de carbone graphitisés), soit par le domaine de température utilisé (depuis 300°C jusqu'à 1800°C), soit par le domaine des pressions du comburant (depuis 10^{-5} millimètre de mercure jusqu'à la pression atmosphérique).

On est frappé, à la lecture de l'importante littérature rendant compte de tous ces travaux, par les irréproductibilités, voire les incohérences, que de nombreux auteurs s'accordent d'ailleurs à reconnaître.

L'étude des causes éventuelles de ces incohérences peut être orientée suivant trois voies principales :

- Pureté chimique du graphite
- Structure du graphite (degré de cristallisation et texture du solide)
- Pureté du gaz comburant.

Il existe maintenant de nombreux graphites chimiquement très propres : les électrodes pour spectrographie et les graphites destinés à la construction des piles atomiques. Tous ces graphites artificiels, préparés suivant le procédé Acheson, n'ont pas une structure simple : ils sont constitués par un enchevêtrement mal connu de très petits cristallites. De plus, leur texture, du fait même de leur mode de

fabrication est également complexe, et le solide présente une porosité très développée.

Seuls les graphites naturels et les graphites provenant de la dissociation de certains carbures (carbure de silicium et carbure d'aluminium) ont une structure bien définie : ils sont parfaitement graphitisés et se présentent sous la forme de cristaux lamellaires bien développés; ils sont malheureusement chimiquement très impurs. Les travaux de C. Heuchamps, actuellement en cours en ce laboratoire, permettent d'espérer l'obtention de graphites provenant de la dissociation du carbondum, qui seraient, après purification, d'une pureté comparable à celle des graphites Acheson pour électrodes de spectrographie.

Toujours est-il que nous ne disposons pas actuellement de graphite bien défini à la fois chimiquement et physiquement et c'est là une difficulté importante à la base de toute étude des propriétés physico-chimiques de ce corps.

L'influence de la composition de la phase gazeuse sur la cinétique d'oxydation du graphite a été étudiée par de nombreux auteurs, principalement en vue de la détermination de l'ordre de la réaction; par contre, l'influence éventuelle des impuretés du comburant n'a jamais été étudiée.

C'est dans ce laboratoire que X. DUVAL (1), en étudiant la combustion de filaments de carbone à haute température et sous très basses pressions, (de l'ordre de 10^{-3} mm de mercure) a le premier suspecté l'action perturbatrice de l'hydrogène, de la vapeur d'eau et même de la vapeur de graisse à rodage en précisant que dans les conditions de ses expériences, "Il serait intéressant mais difficile de déterminer la nature de l'impureté contaminante, car sa quantité mise en jeu est infime et peut correspondre à des pressions de vapeur de 10^{-10} millimètres de mercure ou même beaucoup moins". Ces observations de X. DUVAL ont d'ailleurs été confirmées depuis par F. BOULANGIER (2) et L. BONNETAIN (3) dans ce même laboratoire ainsi que par G. BLYHOLDER et H. EYRING (4).

Parmi ces trois voies d'investigation possibles pour la recherche des causes possibles des nombreuses anomalies et irréproductibilités des réactions hétérogènes du graphite :

- Pureté chimique du solide,
- Structure du solide,
- Pureté du gaz comburant,

nous avons choisi la troisième, pureté chimique du gaz comburant, comme sujet de ce travail.

Les observations de X. DUVAL laissaient donc prévoir des effets importants et insoupçonnés jusqu'alors pour des traces infinitésimales d'impureté contaminante. Pour ses conditions d'expérience, l'introduction contrôlée de pressions de vapeur de l'ordre de 10^{-10} millimètres de mercure serait effectivement très délicate sinon impossible; aussi avons nous choisi d'expérimenter sous pression atmosphérique où un même rapport impureté / oxygène correspond à des quantités absolues d'impureté plus facilement contrôlables.

L'étude systématique de l'influence des impuretés du comburant sur la cinétique d'oxydation du graphite devrait être conduite sur un graphite "idéal", c'est-à-dire rigoureusement pur et parfaitement cristallisé. Comme nous avons déjà eu l'occasion de le mentionner, aucun graphite ne répond simultanément à ces deux conditions. Il nous fallait donc choisir entre un matériau chimiquement pur, mais imparfaitement cristallisé (graphite Acheson pour spectroscopie) et un matériau bien cristallisé mais impur (graphite de dissociation du carbure de silicium).

Comme il semble, à priori, que l'action éventuelle des impuretés de la phase gazeuse puisse davantage être modifiée par les impuretés présentes dans le solide que par les complexités de sa texture, cette étude a été essentiellement conduite sur des graphites Acheson très purs. Nous avons utilisé néanmoins d'autres graphites (graphite de dissociation du carbure de silicium, noir de carbone graphitisé) afin de montrer la généralité des phénomènes mis en évidence.

Afin de faire autant que possible la part de l'influence de la texture des graphites Acheson sur l'évolution des caractéristiques de la réaction tout au long de la combustion, un travail préliminaire

s'appuyant sur les travaux de R. MAGRONE (5), WICKE et HEDDEN (6) et J. SERPINET (7) nous a permis de préciser dans une certaine mesure la texture de ces graphites et son évolution au fur et à mesure de l'avancement de la combustion.

o o
o

L'exposé de ce travail comprendra quatre parties :

Première partie : Méthode expérimentale.

Deuxième partie : Graphites utilisés. Etude de la Texture des graphites Acheson.

Troisième partie : Mise en évidence et étude des phénomènes d'inhibition.

Quatrième partie : Interprétation des résultats expérimentaux.

P R E M I E R E P A R T I E

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E

P R E M I E R E P A R T I E

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E

Il nous a paru nécessaire de décrire en détail notre méthode expérimentale. Nous avons constaté, au cours de sa mise au point, que la purification poussée (comme la polution contrôlée d'ailleurs) d'un courant gazeux, était un problème très complexe et mal connu. L'efficacité des méthodes habituelles de dessiccation est en effet très inférieure à celle qu'on leur attribue généralement sur la base des données thermodynamiques.

Comme d'autre part, aucune méthode ne permet, à notre connaissance, de doser en particulier l'eau résiduelle après purification, le degré de pureté que nous avons obtenu ne peut être caractérisé que par le procédé de purification et le mode opératoire décrits avec précision. Ces considérations justifient l'importance accordée à la description de la méthode expérimentale.

P R E M I E R E P A R T I E

M E T H O D E E X P E R I M E N T A L E

I - Le problème de la purification de l'air.

- A - Examen des impuretés de l'air atmosphérique.
- B - Méthodes de purification mises en oeuvre dans les travaux antérieurs.
- C - Efficacité théorique des différents dispositifs de dessiccation.
- D - Efficacité réelle des dispositifs de dessiccation dans le cas d'une circulation de gaz sous pression atmosphérique.
- E - Principe de notre méthode de purification.

II - Description de l'appareillage.

- A - Ensemble de purification primaire de l'air comburant.
- B - Ensemble de purification ultime.
Efficacité comparée des deux ensembles de purification.
- C - Ensemble de combustion.
- D - Ensemble d'analyse des gaz.

III - Mesure des surfaces (Méthode B.E.T.).

METHODE EXPERIMENTALE

Principe :

La méthode expérimentale utilisée est analogue à celle de R. MAGRONE (5) et J. SERPINET (7), à savoir : combustion de grains de graphite en utilisant l'air comme gaz comburant; le débit d'air est de l'ordre de quelques litres à l'heure, la pression est à peine supérieure à la pression atmosphérique, les températures de combustion utilisées se situent entre 400 et 750°C. Dans tous les cas le choix des paramètres est tel qu'il y ait un très large excès d'oxygène dans les gaz issus de la combustion.

I - LE PROBLEME DE LA PURIFICATION DE L'AIR ATMOSPHERIQUE.

A/ Examen des impuretés de l'air atmosphérique.

Le terme impuretés s'applique ici aux éléments autres que l'oxygène, l'azote (qui est inerte dans nos conditions expérimentales) et les gaz rares.

- 1) Gaz carbonique et oxyde de carbone : ces deux gaz étant produits par la réaction de combustion, ne paraissent pas susceptibles à priori, de jouer un rôle catalytique sur une réaction qui, dans nos conditions, est toujours en régime quasi stationnaire. De toutes façons, ils se trouvent éliminés au cours de la purification.
- 2) Vapeur d'eau : en concentrations pouvant atteindre 2 % en volume.
- 3) Hydrogène : les résultats indiqués pour la fraction molaire de l'hydrogène dans l'air atmosphérique sont très différents suivant les auteurs (et probablement suivant les conditions locales) et varient de 10^{-7} à 10^{-4} . Cette dernière valeur est d'ailleurs la plus probable (8).
- 4) Hydrocarbures : nous avons pu déterminer, à l'aide de nos analyseurs de gaz et par une méthode indirecte, la fraction molaire d'hydrocarbures dans l'air du laboratoire : elle est de l'ordre de vingt millièmes.

Il ressort de l'examen de ces valeurs que la teneur de l'air en hydrogène sous des formes autres que la vapeur d'eau atteint le dix-millième : une simple dessiccation par le perchlorate de magnésium granulé (anhydrone) par exemple, est donc insuffisante : l'hydrogène et les hydrocarbures peuvent être oxydés en eau dans le four de combustion avant d'arriver au contact du graphite.

B/ Méthodes de purification mises en oeuvre dans les travaux antérieurs.

Les méthodes de purification sont de deux types suivant que les combustions sont effectuées sous pression atmosphérique ou en atmosphère hautement raréfiée.

- sous pression atmosphérique, la dessiccation est en général effectuée par l'anhydrone ou par l'anhydride phosphorique (5) (6) (7).
- sous basses pressions, l'oxygène comburant est en général desséché par passage dans un piège refroidi à la température de l'azote liquide (1) (2) (3). Dans ces conditions, où le libre parcours moyen des molécules est très grand, l'efficacité du piège doit être voisine de l'efficacité théorique (le calcul thermodynamique indique dans ce cas une pression partielle d'eau 2.10^{-23} mm de mercure); mais comme l'a remarqué X. DUVAL (1), la continuelle désorption du pyrex met en jeu des quantités d'un ordre de grandeur très supérieur et peut devenir gênante.
- sous pression atmosphérique une efficacité théorique beaucoup plus faible pourrait néanmoins, en regard de la pression partielle élevée d'oxygène, donner une pureté relative très bonne : dans la dessiccation de l'air par passage sur de l'anhydrone, la fraction molaire résiduelle de vapeur d'eau devrait être inférieure au millionième.

C/ Efficacité théorique de différents dispositifs de dessiccation.

Les différents dispositifs de dessiccation sont donc de deux types : ils sont basés soit sur l'absorption par des réactifs chimiques, soit sur la condensation par réfrigération. Les deux tableaux ci-après (9) donnent les pressions théoriques correspondantes de vapeur d'eau.

DESSICATION PAR REACTIFS CHIMIQUES

Acide sulfurique à 95,1 %	0,3	mm de mercure
Acide sulfurique	0,003	"
Potasse fondue	0,002	"
Perchlorate de magnésium hydraté	0,002	"
Perchlorate de magnésium (Anhydrone)	0,0005	"
Anhydride phosphorique	0,00002	"

DESSICATION PAR REFROIDISSEMENT

Refroidissement à -21°C	0,045	mm de mercure
Refroidissement à -72°C	0,016	"
Refroidissement à -183°C	2 10 ⁻²¹	
Refroidissement à -194°C	2 10 ⁻²³	

D/ Efficacité réelle des dispositifs de dessiccation dans le cas d'une circulation de gaz sous pression atmosphérique.

En fait, dans le cas d'un gaz circulant sous pression atmosphérique, l'efficacité réelle est très inférieure à l'efficacité théorique; même si une colonne d'absorption est calculée de façon que toute molécule du gaz ait la possibilité de rencontrer au moins une particule du réactif solide, il apparaît très vite des itinéraires préférentiels d'écoulement du gaz le long desquels la saturation est vite atteinte et l'efficacité pratique de la colonne devient très inférieure à l'efficacité théorique. Cet inconvénient est particulièrement marqué dans le cas des colonnes desséchantes garnies d'anhydride phosphorique; aussi préférons nous utiliser l'anhydrone (perchlorate de magnésium granulé anhydre) bien que la pression résiduelle théorique soit vingt fois plus élevée. (cf. ci-dessus, la table des tensions de vapeur des principaux desséchants).

E/ Principe de notre méthode de purification

Cette méthode de purification, à notre connaissance, est théoriquement la plus efficace; elle se résume en principe en deux opérations :

- 1/ Oxydation intégrale de toutes les impuretés atmosphériques; il ne reste alors plus à éliminer que le gaz carbonique et la vapeur d'eau.

2/ Décarbonatation et dessiccation poussées par passage de l'air comburant à l'intérieur de grands pièges refroidis à la température de l'oxygène liquide (température la plus basse que l'on peut se permettre en pratique sans risquer de condenser, au moins partiellement, l'oxygène de l'air).

Les méthodes d'analyse étant impuissantes pour déterminer les quantités d'eau échappant à cette méthode de purification, nous l'avons mise au point par améliorations successives : Les premières expériences ayant montré une influence des traces d'eau sur la cinétique de combustion du graphite, nous commençons une combustion avec un certain piège, une fois la combustion établie en régime stationnaire, un deuxième piège, identique au premier et en série avec lui, était mis en service; le fait que la vitesse se trouvait modifiée impliquait la nécessité d'installer des systèmes de purification plus efficaces.

C'est ainsi que nous avons été amenés à installer les pièges de grandes dimensions décrits plus loin.

II - DESCRIPTION DE L'APPAREILLAGE

L'installation est assez complexe dans le détail, mais peut être représentée schématiquement (fig. 1) en quatre ensembles principaux ayant chacun un rôle bien déterminé :

- A - Ensemble de purification primaire. Il comprend la pompe de circulation, le régulateur de débit et des dispositifs classiques de dessiccation et de décarbonatation.
- B - Ensemble de purification poussée (comme le suivant, il est réalisé en verrerie entièrement soudée, la graisse à rodages produisant des vapeurs contaminantes); il comprend les dispositifs ultimes de purification.
- C - Ensemble de combustion. Il est modifié suivant les besoins et sera décrit pour chaque type d'expérience, il comprend éventuellement des dispositifs permettant l'introduction de gaz étrangers dont on veut étudier l'influence sur la combustion, il se termine toujours par un tube laboratoire en silice à l'intérieur duquel s'effectue la combustion du graphite.
- D - Ensemble d'analyse. Il comprend divers appareils permettant l'analyse continue des gaz de combustion et la mesure des débits.

Cette installation est complétée par trois ensembles auxiliaires :

- E - Dispositif permettant de faire le vide dans les parties B et C de l'appareil.
- F - Ensemble auxiliaire fournissant un courant d'air sans CO ni CO₂ et permettant de s'affranchir des dérives de zéro des analyseurs de gaz.
- G - Appareil réalisé par J. SERPINET (7) permettant de réaliser des mélanges d'air et de quantités connues soit d'oxyde de carbone, soit de gaz carbonique. Cet appareil permet de refaire périodiquement l'étalonnage des analyseurs de gaz.

Nous décrirons en détail ci-après, les ensembles de purification et de combustion, nous ne ferons qu'une description sommaire de l'ensemble d'analyse des gaz.

A/ Ensemble de purification primaire de l'air comburant

Cet ensemble est représenté sur la figure 2 et comprend dans le sens de la circulation de l'air, les éléments suivants :

P = Pompe à membrane insufflant l'air dans l'appareil.

B₁ = Barboteur contenant une solution concentrée de potasse (première décarbonatation).

B₂ = Barboteur à acide sulfurique (dessiccation nécessaire pour l'obtention ultérieure d'une bonne régulation du débit).

R = Régulateur de débit gazeux, système "Isofluxor" (10).

B₃ = Barboteur à acide sulfurique effectuant une première dessiccation de l'air qui se trouve saturé de vapeur d'eau à la sortie du régulateur de débit.

C₁ = Colonne garnie de pastilles de potasse (dessiccation, décarbonatation, protection du catalyseur de F₁).

F₁ = Four d'oxydation de l'hydrogène de l'air (à l'état libre ou combiné); ce four est garni d'amiante platiné et sa température de régime est de l'ordre de 750°C; l'eau et le gaz carbonique formés au cours de cette oxydation sont arrêtés par C₂, T₁, T₂.

C₂ = Colonne garnie de pastilles de potasse.

T₁ = Tube absorbeur garni d'amiante sodé.

T₂ = Tube absorbeur garni d'anhydron.

Le grand nombre d'étapes de cette purification est dû à ce que les réactifs ayant une efficacité élevée (anhydron) ont une capacité faible; il est nécessaire pour des expériences de longue durée, de les protéger par des réactifs de moindre efficacité, mais de grande capacité.

B/ Ensemble de purification ultime de l'air comburant

Description (Fig. 3)

Cet ensemble et le suivant (introduction contrôlée d'impuretés et combustion) sont réalisés entièrement en verrerie soudée sans rodage, ni robinet. Dans le sens de la circulation de l'air on rencontre successivement :

F_2 - Four d'oxydation de l'hydrogène libre ou combiné; le catalyseur utilisé est l'amiante palladié et la température de régime est environ 600°C.

P_1, P_2 - Pièges constitués de tubes de verre de 12 mm de diamètre intérieur, remplis de billes de verre et immergés dans de l'oxygène liquide.

Chacun de ces pièges est réalisé par l'imbrication de deux hélices : l'hélice d'entrée (descendante) se raccorde au fond du vase de Dewar à l'hélice de sortie qui est ascendante. Cette disposition particulière correspond à une grande longueur de tube (4 mètres par piège) et permet d'obtenir une efficacité assez peu sensible aux variations du niveau d'oxygène liquide à l'intérieur des vases de Dewar.

Mise en marche des ensembles de purification

Une fois le courant gazeux établi et les fours de purification amenés à leur température de régime, le refroidissement du premier piège (P_1) de purification est effectué de façon très progressive en montant lentement le vase de Dewar rempli d'oxygène liquide; en procédant de cette façon l'eau et le gaz carbonique sont arrêtés en tout premier lieu dans la partie basse du piège, puis dans l'hélice descendante; l'air ainsi purifié balaye l'hélice de sortie et favorise la desorption éventuelle de l'eau retenue par son garnissage. L'efficacité du piège ne doit plus alors varier notablement avec la baisse du niveau d'oxygène liquide qui se produit pendant la nuit au cours des expériences de longue durée. Pour plus de sûreté, le deuxième piège (P_2), déjà balayé par de l'air très pur est chauffé au chalumeau à main, afin d'accélérer les désorptions résiduelles, puis est refroidi de la même façon que le premier. La mise en service de l'installation est complétée par flambage, de proche et proche, de l'ensemble de la verrerie depuis la sortie du piège P_2 jusqu'à l'entrée du four de combustion. Cette suite d'opérations est tout à fait comparable aux longs dégazages sous haut vide préparatoires aux expériences sous basses pressions.

Efficacité comparée des deux ensembles de purification

Par sa conception même l'ensemble de purification ultime présente une efficacité constante dans le temps, l'accumulation pro-

gressive d'eau et d'anhydride carbonique dans la branche d'entrée du premier piège, ne se traduit que par une augmentation de la perte de charge. Il n'en est pas de même pour la purification primaire où les absorbants chimiques perdent progressivement de leur efficacité : après un an de fonctionnement, alors que l'amiante sodé et l'anhydrone ne présentaient aucune altération visible, la quantité d'eau accumulée en 22 jours dans les pièges P_1 et P_2 était de 0,82 g; cette mesure a été effectuée en plaçant à la sortie du piège P_2 un petit tube absorbeur taré garni d'anhydrone et en laissant les pièges se réchauffer. Cette quantité d'eau accumulée en 22 jours pour un débit d'air de 7,1 litres à l'heure, correspond à une fraction molaire résiduelle d'eau à l'entrée du piège P_1 de $2,7 \cdot 10^{-4}$.

Cette valeur met bien en évidence l'insuffisance des procédés habituels pour la purification de gaz sous pression atmosphérique au cours d'expériences de longue durée.

C/ Ensemble de combustion

Cet ensemble peut comprendre ou non des dispositifs d'introduction de gaz; il se termine toujours par un tube laboratoire en silice à l'intérieur duquel a lieu la combustion.

Tube laboratoire de combustion (Fig. 4)

Les grains de graphite sont disposés en couche régulière de quelques mm d'épaisseur, sur une pastille de silice frittée; un tube plongeur en doigt de gant permet de placer le couple thermo-électrique de mesure sensiblement au centre de l'échantillon de graphite. Un deuxième couple thermo-électrique placé à la même hauteur, mais dans l'espace annulaire compris entre le tube laboratoire et la paroi interne du four commande le dispositif de régulation de température.

Les gaz traversent la couche de graphite de haut en bas de façon à éviter l'entraînement des "fines"; des expériences effectuées par J. SERPINET dans des conditions analogues montrent que le préchauffage des gaz est satisfaisant : l'inversion du sens de circulation de l'air comburant ne modifie pas la vitesse de combustion.

Dispositif d'introduction quantitative de gaz hydrogénés

Il fallait pour ce faire un dispositif entièrement en pyrex soudé et présentant les qualités suivantes :

- être strictement réversible et avec des temps de réponse les plus courts possible.
- pouvoir fournir des débits variables dans un large domaine et en particulier permettre d'accéder quantitativement à des débits de quelques millièmes de centimètres cubes à la minute.

Description (Fig. 5)

Le gaz à introduire est emmagasiné dans un ballon de trois litres sous une surpression pouvant atteindre un mètre de mercure. Une conduite l'amène à une fuite capillaire débouchant par l'intermédiaire d'une soudure interne à l'intérieur de la canalisation d'air comburant. Un manomètre à mercure permet de lire la différence de pression entre l'amont et l'aval de cette fuite.

Les différentes manoeuvres de mise en surpression ou en dépression de la fuite sont effectuées à l'aide de robinets. Dans cette partie de l'appareil la graisse Apiezon ne peut plus avoir ce rôle néfaste, car elle ne pourrait qu'amener des traces d'hydrocarbures dans le gaz "impureté" qui sera à son tour introduit à l'état de traces dans l'air comburant par l'intermédiaire de la fuite capillaire. Les robinets utilisés pour ces manoeuvres, sont d'un modèle spécial : une installation de vide auxiliaire maintient les carottes en place malgré les surpressions importantes qui règnent dans les canalisations.

Ce dispositif d'introduction présente très peu d'inertie si on a soin de faire le vide dans la partie amont de la fuite avant toute mise en surpression; en opérant de cette façon, le temps de purge est très faible et l'inertie est d'une minute environ.

Alimenté en hydrogène pur, il peut fournir des débits compris entre 0,003 et 0,5 cc par minute; il est possible d'obtenir des débits nettement plus faibles en l'alimentant avec de l'azote ne contenant que quelques pour cent d'hydrogène.

La branche aval du manomètre constitue un espace mort; celui-ci ne nuit aucunement à la réversibilité, si les manoeuvres de mise en

dépression sont effectuées assez lentement pour qu'il n'y ait jamais retour d'air souillé dans cette partie de l'appareil.

Etalonnage

Il est facile de construire la courbe d'étalonnage de la fuite en l'alimentant en gaz carbonique pur : la mesure du débit d'air dans la canalisation principale et la détermination de sa concentration en gaz carbonique à l'aide de l'analyseur à infra-rouge correspondant, permettent de déduire le débit de la fuite en fonction de la surpression d'alimentation. On constate alors que le débit n'est pas proportionnel à la surpression, à cause de la vitesse très élevée des gaz au niveau de l'étranglement : le diamètre à cet endroit est $5 \cdot 10^{-4}$ mm : pour un débit de 0,5 cc/min la vitesse linéaire est donc de 400 m/s environ.

Dans ces conditions d'écoulement très particulières il n'était pas possible de passer par un calcul simple de la courbe d'étalonnage des débits de gaz carbonique à celle des débits d'hydrogène ou d'azote. La grande sensibilité de nos analyseurs de gaz nous a permis de mesurer les débits en azote et en hydrogène en "marquant" ces gaz avec 5 % de gaz carbonique. Nous avons admis que les caractéristiques d'écoulement de ces mélanges étaient les mêmes que celles des gaz purs.

D/ Ensemble d'analyse des gaz (Fig. 6)

Analyseurs de gaz.

A la sortie du four de combustion les gaz traversent successivement deux analyseurs, le premier indique les teneurs en oxyde de carbone, le second les teneurs en gaz carbonique. Ces appareils sont fabriqués par la Société "Le Contrôle de Chauffe" sous la désignation "Type O.N.E.R.A. 80", le principe de leur fonctionnement revient à une spectrométrie d'absorption dans l'infra-rouge et a été décrit par H. GUERIN (11). Il suffit, pour la suite de cet exposé, d'en connaître les performances.

Continuité : Constamment parcourus par les gaz à analyser,

ces appareils donnent des indications continues et sont donc particulièrement bien adaptés à notre méthode de combustion en courant gazeux.

Sélectivité : Ces appareils sont parfaitement sélectifs dans la mesure où les gaz en présence n'ont pas de bandes d'absorption communes dans l'infra-rouge. Dans le cas particulier de ce travail les gaz pouvant être présents à l'analyse sont les suivants :

Azote, Oxygène, Hydrogène.

Oxyde de carbone, Gaz carbonique.

Vapeur d'eau.

L'azote, l'oxygène et l'hydrogène ne présentent pratiquement pas de spectre infra-rouge et ne peuvent donc pas gêner l'analyse. L'oxyde de carbone et le gaz carbonique ont effectivement des bandes d'absorption communes dans le domaine utilisé, mais comme les quantités de ces deux gaz en présence à l'analyse sont toujours du même ordre de grandeur, cette interférence reste tout à fait négligeable et nous n'avons effectué aucune correction. La vapeur d'eau, introduite après purification pour étudier son influence sur la combustion, ne possède de bandes d'absorption intenses que dans l'infra-rouge lointain. Pour les fréquences utilisées à l'analyse, l'absorption commune avec le CO ou le CO₂ reste toujours très faible.

Temps de réponse : Le temps de réponse de l'ensemble des deux appareils, variable suivant les sensibilités en service, est faible : au plus de l'ordre de la minute.

Sensibilité : Les sensibilités utilisables sont les mêmes pour les deux analyseurs : la pleine déviation de l'enregistreur peut être obtenue pour les teneurs 3 %, 1 %, 0,3 %, 0,1 %, 0,03 % et 0,01 %.

Souplesse d'utilisation : L'utilisation d'un enregistreur potentiométrique permet, une fois choisie une certaine sensibilité (1 % par exemple) de passer instantanément soit sur la sensibilité inférieure (3 %), soit sur la sensibilité supérieure (0,3 %); ainsi réalisé ce dispositif permet de suivre les évolutions de la vitesse de combustion avec une précision satisfaisante.

Dispositif annexe

Un permutateur automatique de courants gazeux (à vannes de mercure) substitue, toutes les vingt minutes et pendant quatre minutes, un air sans CO ni CO₂ aux gaz de combustion; la stabilité du zéro des analyseurs est ainsi contrôlée automatiquement et il est possible, le cas échéant, d'effectuer des corrections.

III - MESURE DES SURFACES

La méthode de BRUNAUER, EMMET et TELIER (12), en abrégé méthode B.E.T., basée sur l'adsorption de gaz à basse température, permet de mesurer la surface du solide accessible aux gaz. Cette surface B.E.T. est précisément celle susceptible de participer aux réactions hétérogènes.

Les surfaces de nos échantillons de graphite étant en général petites, nous avons utilisé l'adsorption de méthane à la température de l'azote liquide (-194°C). L'appareil est du type "à volume constant"; les quantités de gaz introduites comme les pressions d'équilibre sont mesurées par une jauge de MacLeod thermostatée; les canalisations sont entièrement en tubes capillaires de façon à réduire les volumes morts, l'appareil ne comporte pas de robinets, mais des vannes à mercure de façon à éviter toute adsorption et désorption pour la graisse à robinets.

La surface couverte par une molécule de méthane a été prise égale à $16 \text{ \AA}^2$ (13).

DEUXIEME PARTIE

GRAPHITES UTILISES

ETUDE DE LA TEXTURE DU GRAPHITE ACHESON

DEUXIEME PARTIE

GRAPHITES UTILISES

ETUDE DE LA TEXTURE DU GRAPHITE ACHESON

Ne disposant pas de graphite qui soit à la fois chimiquement pur et bien cristallisé, nous avons utilisé des graphites Acheson très purs, mais dont la texture est complexe.

Avant d'aborder l'étude proprement dite de l'influence des impuretés de l'air sur la combustion de ces graphites, nous nous sommes proposés, dans cette deuxième partie, de préciser un peu la texture de ces graphites Acheson et d'illustrer par quelques exemples, l'évolution de cette texture au cours de la combustion.

Deux graphites très différents des graphites Acheson (un graphite de dissociation du carborundum et un noir de carbone graphitisé) ont également été utilisés pour montrer que les phénomènes d'inhibition mis en évidence et étudiés sur des graphites Acheson présentaient bien un caractère de généralité.

DEUXIEME PARTIE

GRAPHITES UTILISES

ETUDE DE LA TEXTURE DU GRAPHITE ACHESON

Chapitre I -

Graphites utilisés

Chapitre II -

Texture et évolution de la texture des graphites Acheson au cours de la combustion.

I - Le procédé Acheson

II - Considérations géométriques simples concernant la corrosion des solides poreux de réactivité uniforme.

III - Etude d'un exemple : Evolution de la surface du graphite A F C 4.

DEUXIEME PARTIE

CHAPITRE I

GRAPHITES UTILISES

A - GRAPHITES ACHESON

1/ Graphite N.C.

Ce graphite très pur (électrodes pour la spectroscopie d'émission) nous a été fourni par la Société Américaine NATIONAL CARBON. Les baguettes ont été broyées au mortier d'agate et différentes granulométries ont été obtenues par tamisage sur des tamis de soie.

2/ Graphite A.F.C. 4

Il s'agit d'un échantillon obtenu par broyage de briques de graphite qui ont été fournies gracieusement à notre prédécesseur R. Magrone, par la Compagnie PECHINEY.

B - GRAPHITE DE DISSOCIATION DU CARBORUNDUM

Ce graphite provient de la Société d'Electrochimie, d'Electrometallurgie et des Aciéries Electriques d'Ugine (Usine de la Bathie). Les fours de fabrication du carborundum sont chauffés électriquement par un résistor de carbone, la formation du carborundum a lieu tout d'abord dans la zone du four la plus chaude au voisinage immédiat du résistor. Lorsque le four a atteint son régime normal de chauffe, la température en cette zone est très élevée et le carborundum se dissocie. Le graphite ainsi formé est très bien cristallisé, sa densité au benzène est la même que celle du graphite naturel : 2,266 (7) qui est précisément la valeur théorique calculable à partir des paramètres cristallins du graphite.

En prélevant ce graphite avec beaucoup de précautions au moment du défournement du carborundum, nous avons pu obtenir un échantillon qui ne présentait que 0,2 % de cendres.

C - SPHERON 6

Ce "carbon black" graphitisé provient de la Société Américaine GODFREY L. CABOT. Sa densité est faible et sa surface au gramme très élevée; ses propriétés physiques le désignent donc plutôt comme carbon black que comme graphite.

Les principales caractéristiques de ces graphites sont résumées dans le tableau ci-après.

CARACTERISTIQUES DES GRAPHITES UTILISES

DESIGNATION	PROVENANCE	DENSITE	SURFACE AVANT COMBUSTION	CENDRES
Graphite de dissociation du carborundum	Société d'Electro- chimie d'Ugine Usine de La Bathie	2,266	1,4 m ² /g	0, 2 %
Sphéron 6	Godfrey L'Cabot U.S.A.	1,92	79 m ² /g	indéterminé
A.F.C. ₄ 20-30 A.S.T.M.	Compagnie PECHINEY	2,149	0,86 m ² /g	0,02 %
N. C. 20 - 30 A.S.T.M. 30 - 60 A.S.T.M.	National Carbon Co U.S.A.	2,206	0,8 m ² /g	très faible

DEUXIEME PARTIE (Suite)

CHAPITRE II

TEXTURE ET EVOLUTION DE LA TEXTURE DES GRAPHITES ACHESON

AU COURS DE LA COMBUSTION

I - Le Procédé ACHESON

Le procédé ACHESON consiste à imprégner à basse température ($120^{\circ} - 180^{\circ}$) des grains de coke avec du brai, à mettre en forme le mélange ainsi réalisé et à le pyrogéniser à température modérée ($800-1.100^{\circ}$). Le carbone ainsi obtenu est très poreux, les produits de pyrogénéation laissent après leur départ une multitude de petits canaux. Il est possible d'augmenter la densité apparente par imprégnation et pyrogénéation successives, lorsque la densité du carbone est jugée satisfaisante, la graphitisation est effectuée à très haute température ($2.400-2.800^{\circ}\text{C}$).

Par son principe même, le procédé Acheson conduit à un certain type de porosité : multitude de très petits canaux provenant du départ des produits de pyrogénéation. C'est cette porosité qui entraîne au cours de la combustion les variations de surface importantes observées par R. MAGRONE (5).

Nous allons montrer maintenant que l'étude détaillée de l'évolution de la surface permet de préciser la texture des graphites Acheson et l'évolution de cette texture au cours de la combustion. Les résultats ainsi dégagés seront très utiles ultérieurement pour l'interprétation des résultats expérimentaux.

II - CONSIDERATIONS GEOMETRIQUES SIMPLES CONCERNANT LA CORROSION D'UN SOLIDE POREUX

Hypothèse simplificatrice :

Nous admettrons au cours de toute cette deuxième partie que la

réactivité du solide est uniforme c'est-à-dire que tous les éléments de surface externe et interne participent de la même façon à la corrosion et que la vitesse d'avancement du front de la corrosion, (vitesse linéaire de corrosion) est constante tout au long de la réaction.

1/ Grain sphérique :

soit R le rayon de la sphère. La surface est $S = 4 \pi R^2$

La vitesse linéaire de corrosion v étant constante : la

vitesse de variation de surface $\frac{dS}{dt}$ est :

$$\frac{dS}{dt} = 8 \pi R \frac{dR}{dt} = - 8 \pi R v$$

2/ Grain cylindrique long :

considérons un cylindre de rayon R et de longueur ℓ suffisamment long pour que la surface des bases puisse être négligée ;

la surface S du cylindre est : $S = 2 \pi R \ell$

soit v la vitesse linéaire de corrosion, la vitesse de variation de la surface sera :

$$\frac{d}{dt} (S) = 2 \pi \ell \frac{d}{dt} (R) = - 2 \pi \ell v = \text{constante.}$$

il apparaît donc une vitesse constante de diminution de surface indépendante du rayon.

3/ Grain cylindrique long présentant un pore cylindrique long de rayon quelconque : (les deux cylindres ayant leurs axes parallèles).

Soit r le rayon de ce pore cylindrique : sa surface s est :

$$s = 2 \pi r \ell$$

la vitesse de variation de surface du pore sera :

$\frac{d}{dt} (s) = 2 \pi \ell v$, il apparaît donc une vitesse constante d'augmentation de surface du pore, indépendante de son rayon. La vitesse de variation de la surface totale est :

$$\frac{d}{dt} (S) = 2 \pi \ell v - 2 \pi \ell v = 0$$

la surface totale est constante.

4/ Grain cylindrique présentant n pores cylindriques longs :

La contribution de chaque pore à la vitesse de variation de surface sera, quel que soit son rayon, proportionnelle à sa longueur :

$\frac{d}{dt} (s) = 2 \pi \ell_n v$. La vitesse de variation de la surface totale sera : $\frac{d}{dt} (S) = 2 \pi v \sum \ell_n - 2 \pi \ell v$. Avec ces hypothèses géométriques simples, on constate que la vitesse de variation de la surface totale dépend uniquement de la longueur totale des pores :

$$\frac{dS}{dt} = 2 \pi v \left(\sum \ell_n - \ell \right) \neq 2 \pi v \sum \ell_n$$

Tant que les pores restent distincts, la vitesse d'augmentation de surface reste constante; quand deux pores parallèles se rejoignent pour n'en former qu'un seul, la vitesse d'augmentation de surface diminue.

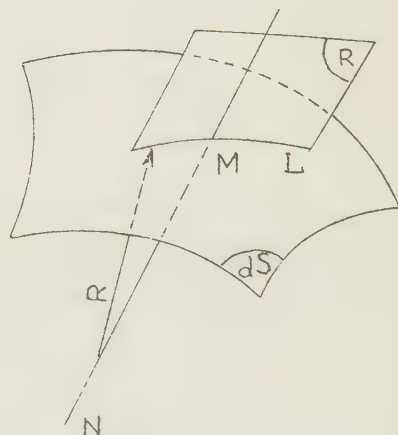
5/ Grain de forme quelconque présentant de nombreux pores cylindriques longs, sans orientation privilégiée de longueur totale L

Tant que les pores resteront en grand nombre et pourront être considérés comme des pores longs et fins, la vitesse de variation de surface sera sensiblement celle des pores soit $\frac{d}{dt} (S) = + 2 \pi v L$.

6/ Théorie approchée de la corrosion d'un solide de forme quelconque :

Considérons un élément ds de la surface du solide autour du point M, soit MN la normale à la surface en ce point.

Tout plan P passant par la normale coupe l'élément de surface suivant une courbe L, pour laquelle il est possible de définir un rayon de courbure algébrique R au point M. Ce rayon de courbure est positif si, vue de l'extérieur du solide, la courbe est concave au point M.



Nous définissons un rayon de courbure algébrique moyen r , par la moyenne harmonique algébrique des rayons de courbure extrêmes en ce point :

$$\frac{2}{r} = \left(\frac{1}{R} \right)_{\max.} + \left(\frac{1}{R} \right)_{\min.}$$

Assimilons maintenant l'élément de surface ds à un élément de calotte sphérique ayant pour centre le centre de courbure algébrique moyen. Cet élément est vu de ce centre sous l'angle solide : A ; $ds = Ar^2$. Si la vitesse linéaire de corrosion est v :

$$\frac{d}{dt} (ds) = 2 Ar \frac{dr}{dt} = 2 Arv = 2v \frac{ds}{r}$$

On peut contrôler que la loi différentielle de variation de surface ainsi obtenue est exacte pour un élément de surface sphérique ou cylindrique et qu'elle constitue une bonne approximation pour des formes plus compliquées (en selle de cheval par exemple).

Il est possible d'exprimer la surface totale du solide par une certaine fonction de sommation en fonction du rayon de courbure algébrique moyen :

$$S = \sum_{r=-\infty}^{r=+\infty} s_r ; \quad s_r \text{ étant le coefficient de participa-}$$

tion à la surface totale des éléments de surface dont le rayon de courbure algébrique moyen est r .

La vitesse de variation du coefficient s_r est :

$$\frac{d}{dt} (s_r) = 2 v \frac{s_r}{r}$$

La vitesse de variation de la surface totale est :

$$\frac{d}{dt} (S) = 2 v \sum_{r=-\infty}^{r=+\infty} \frac{s_r}{r}$$

On voit en particulier qu'une faible proportion de surface concave, si elle correspond à des rayons de courbure moyens très petits, pourra imposer le signe positif à la vitesse de variation de la surface totale et la surface augmentera avec la corrosion.

III - ETUDE D'UN EXEMPLE : EVOLUTION DE LA SURFACE DU GRAPHITE AFC4

Rappelons qu'il a été admis, à titre de simplification, que la réactivité du solide est uniforme, c'est-à-dire :

- a) toute la surface est parfaitement accessible au gaz comburant
- b) à tout instant chaque élément de surface présente la même réactivité : la surface est homogène.
- c) la vitesse linéaire de corrosion est la même tout au long de la réaction, le solide est homogène et il n'y a pas d'effet catalytique dû à l'accumulation des cendres sur la vitesse de corrosion.

Nous constaterons au cours des différentes parties de cet exposé que chacune de ces hypothèses n'est qu'une approximation assez grossière, mais le but de cette étude de la corrosion n'est pas de fournir des résultats numériques, mais d'expliquer qualitativement les faits expérimentaux et de proposer des modèles géométriques simples rendant compte des faits expérimentaux.

A / CONDUITE DES EXPERIENCES

La nécessité d'effectuer les mesures de surface dans un appareil distinct de l'appareil de combustion oblige à des transvasements donc à des pertes; ces pertes dont nous évaluerons l'importance dans un prochain chapitre (p.48), sont telles qu'il serait tout à fait illusoire d'effectuer une série de combustion et de mesure des surfaces à partir d'un même échantillon de graphite.

Un échantillon est mené jusqu'à un certain degré d'avancement de la réaction, pour lequel sa vitesse de combustion est mesurée, puis il est sorti du four de combustion, pesé, placé dans l'ampoule d'adsorption et sa surface est mesurée. La détermination d'un autre couple de valeurs vitesse-surface en fonction de l'avancement de la réaction, sera effectuée sur un nouvel échantillon.

Les résultats expérimentaux utilisés au cours de ce chapitre (6 couples de valeurs vitesse-surface) ont été obtenus au cours de combustions en atmosphère très pure d'échantillons de 0,5 gramme de graphite AFC₄ de granulométrie 20-30 ASTM à la température de 619°C.

B/ RESULTATS EXPERIMENTAUX

La figure 7 représente l'évolution de la vitesse de combustion exprimée en milligrammes de carbone ayant réagi par minute (en

ordonnées) en fonction du temps (en abscisses). L'avancement de la réaction (pour cent de la masse initiale ayant réagi à l'instant considéré) est mentionné pour chaque point expérimental.

La figure 8 représente de la même façon l'évolution de la surface B.E.T. en fonction du temps.

Vitesse et surface présentent toutes deux un maximum au cours de la dixième heure de combustion, alors que l'avancement de la réaction est de 24 %.

On peut constater sur la figure 9 que la vitesse spécifique de réaction (vitesse rapportée à l'unité de surface B.E.T.) est sensiblement constante, sa valeur moyenne étant $0,182 \text{ mg} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ à $\pm 15 \%$ près. La vitesse linéaire de corrosion (cf p. 25) est donc elle-même constante à 15 % près; la densité du graphite étant 2,26, la vitesse de corrosion v est :

$$v = \frac{0,182 \times 10^{-3}}{2,26} \text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}, \text{ soit : } \underline{v = 8 \times 10^{-9} \text{ cm} \cdot \text{min}^{-1}}$$

L'ensemble des données expérimentales est complété (fig. 10) par l'évolution au cours de la combustion de la vitesse de variation de surface $\frac{ds}{dt}$ qui a été déterminée graphiquement à partir des données de la figure 8.

C/ INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

1/ texture initiale

$S = 4.300 \text{ cm}^2$ (B.E.T.); $m = 0,5 \text{ gramme}$.

La dimension moyenne des grains est celle de la granulométrie 20-30 ASTM soit 720μ . La surface géométrique externe de ces grains est : $S = \frac{3 m}{d r} \text{ (}^{\text{K}}\text{)}$

(^K) Note :

la surface d'un grain est $s = \pi D^2$

le volume d'un grain est $\frac{\pi D^3}{6}$, sa masse est $\frac{\pi D^3}{6} \cdot d$;

dans une masse m , le nombre de grains est $\frac{6 m}{\pi D^3 d}$ et la surface

totale S est donc $\pi D^2 \times \frac{6 m}{\pi D^3 d}$ soit $S = \frac{3 m}{d r}$

$$S = \frac{3 \times 0,5}{2,26 \times 360.10^{-4}} = 18 \text{ cm}^2$$

La surface B E T (4.300 cm^2) est donc beaucoup plus grande que la surface géométrique externe : les grains sont très poreux.

Il est possible d'évaluer, ainsi que l'a fait L. BONNETAIN (3) le diamètre moyen de ces pores connaissant la densité apparente des grains 1,7 et leur densité théorique (2,26); le calcul donne (*), pour l'hypothèse de pores cylindriques, un rayon moyen de 3.400 Å° .

Nous avons établi, ci-dessus, que la vitesse d'augmentation de surface pour un ensemble de pores cylindriques de rayon r est : $\frac{d}{dt}(S) = v \frac{S}{r}$ soit pour une surface de 4.300 cm^2 constituée par des pores de 3.400 Å° de rayon : $\frac{d}{dt}(S) = 1,01 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$.

La vitesse initiale d'augmentation de surface (fig. 10) est en fait très supérieure ($65 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$); il doit donc exister dans le solide des pores de rayons inférieurs à 3.400 Å° qui, pour une même surface, présentent une vitesse d'augmentation de surface supérieure. Une surface de 4.300 cm^2 augmentant de 65 cm^2 par minute correspond, pour l'hypothèse de pores cylindriques, à un rayon moyen :

$$r = \frac{v S}{\frac{d}{dt}(S)} = \frac{8.10^{-9} \times 4.300}{65} = 53 \text{ Å}^\circ$$

Un ensemble de pores dont les rayons sont distribués entre 50 et 3.400 Å° permet donc de rendre compte à la fois de la faible densité apparente des grains et de la forte vitesse initiale d'augmentation de surface.

Il est toutefois possible, ainsi que l'a remarqué L. BONNETAIN (3), que l'augmentation de surface soit en partie due à la mise à jour de pores initialement fermés. Le volume V occupé par ces pores fermés est au plus égal à

$$V = \frac{1}{d_b} - \frac{1}{d_t} \quad \text{où } d_b \text{ est la densité au benzène (3) et}$$

d_t la densité théorique soit :

(*) le volume des pores, par gramme de substance est $V = \frac{1}{1,7} - \frac{1}{2,26} = 0,145 \text{ cm}^3$, la surface des pores, par gramme de substance, est 8.600 cm^2 ; pour des pores cylindriques de rayon r , $2\pi r \ell = 8.600$ et $\pi r^2 \ell = 0,145$, d'où la valeur du rayon moyen $r = \frac{2 \times 0,145}{8.600} = 3.400 \text{ Å}^\circ$.

$$V = \frac{1}{2,15} - \frac{1}{2,26} \text{ soit } 0,023 \text{ cm}^3 \text{ par gramme}$$

Le volume occupé par les pores fermés est donc à l'instant initial (0,5 g de graphite) au maximum $0,011 \text{ cm}^3$.

Si la vitesse d'augmentation de surface venait essentiellement de la mise à découvert de tels pores, on peut calculer (*) qu'il faudrait leur attribuer un rayon d'environ 530 Å .

Ne disposant d'aucun argument expérimental pour confirmer ou infirmer cette dernière hypothèse, nous retiendrons que :

- à l'instant initial, les grains de graphite sont très poreux; la distribution des rayons des pores englobe les valeurs de 50 Å et 3.400 Å ; les pores de gros diamètre rendent compte de la faible densité apparente des graphites Acheson et les pores très fins rendant compte de leur vitesse initiale d'augmentation de surface très élevée.

- Il est possible que la vitesse d'augmentation de surface provienne seulement des pores bouchés que la combustion met progressivement à découvert; les rayons des pores seraient alors distribués entre 530 et 3.400 Å .

2/ Texture en fin de combustion

temps 42 heures - masse restante : 125 mg (75 % d'avancement de la réaction)

surface : $0,46 \text{ m}^2$

$$\frac{ds}{dt} = - 3,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

Si les grains étaient sphériques et sans porosité, leur rayon moyen serait :

$$r = \frac{3}{d} \frac{M}{S} = \frac{3}{2,26} \frac{0,125}{4.600} = 3,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm soit } 0,36 \mu$$

leur vitesse de variation de surface serait :

(*) Le volume des pores, par gramme de substance est $0,023 \text{ cm}^3$; la surface des pores est 8.600 cm^2 ; le rayon moyen de pores cylindriques serait :

$$r = \frac{2 \times 0,023}{8.600} = 530 \text{ Å}$$

$$\frac{ds}{dt} = - 8 \pi r v = \frac{2 S}{r} v$$

$$= \frac{2 \times 4.600 \times 8.10^{-9}}{3,6 \cdot 10^{-5}} = - 2,05 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$$

or la vitesse expérimentale de variation de surface est $-3,5 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$

La surface des grains diminue donc plus vite que celle de grains sphériques présentant le même volume et la même surface, ils ne sont donc certainement plus très poreux.

Nous allons montrer que cette vitesse de diminution de surface plus élevée peut provenir simplement d'une distribution du diamètre des grains :

Pour des grains de même diamètre :

$$\frac{dS}{dt} = - 2 v \frac{S}{r} = - 2 v \frac{d}{3} \frac{S}{r} = - \frac{2 v d}{3} \frac{4 \pi r^2 S}{4 \pi r^2 r d} = - \frac{2 v d}{3} \frac{S^2}{m}$$

$$\frac{dS}{dt} = - \frac{2 v d}{3} \frac{S^2}{m}$$

Pour des grains de deux diamètres différents :

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)' = - \frac{2 v d}{3} \left(\frac{S_1^2}{m_1} + \frac{S_2^2}{m_2} \right) \quad \text{avec} \quad \begin{cases} S_1 + S_2 = S \\ m_1 + m_2 = m \end{cases}$$

$$\left(\frac{dS}{dt} \right)' - \left(\frac{dS}{dt} \right) = \frac{- 2 v d}{3} \left(\frac{S_1^2}{m_1} + \frac{S_2^2}{m_2} - \frac{S^2}{m} \right)$$

Explicitons la quantité entre parenthèses

$$\frac{S_1^2}{m_1} + \frac{S_2^2}{m_2} - \frac{S^2}{m} = \frac{(S - S_2)^2}{m - m_2} + \frac{S_2^2}{m_2} - \frac{S^2}{m} = \frac{m_1^2 S_2^2 - 2 m m_2 S S_2 + m_2^2 S^2}{(m - m_2) m_2 m}$$

$$= \frac{(m S_2 - m_2 S)^2}{m m_1 m_2} \quad \text{quantité positive}$$

$$\text{soit} \quad \left(\frac{dS}{dt} \right)' - \left(\frac{dS}{dt} \right) < 0$$

Il en résulte donc que pour une surface et une masse totale données, la vitesse de diminution de surface est plus grande pour un ensemble de sphères de rayons différents que pour un ensemble de sphères de même rayon.

En fin de combustion (75 % d'avancement de la réaction) les grains ne sont donc plus poreux et se comportent comme un ensemble de grains sphériques dont les diamètres sont distribués autour de la "valeur moyenne" $0,7 \mu$.

3°/ Evolution de la structure initiale

Nous avons vu que pour un grain présentant une grande longueur développée de pores cylindriques, la vitesse d'augmentation de surface est une constante. Si l'augmentation de surface provenait de la mise à découvert d'une certaine surface de pores fermés par unité de temps, la vitesse d'augmentation de surface devrait croître, les pores devant participer à l'augmentation de surface par corrosion au fur et à mesure de leur mise à découvert.

En fait il n'en est rien et la vitesse d'augmentation de surface diminue très vite, $65 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ à l'instant initial, $25 \text{ cm}^2 \cdot \text{min}^{-1}$ après 2 heures de combustion. Suivant les deux hypothèses de porosité formulées à propos de la structure initiale (soit porosité fermée, soit porosité ouverte) il faut en conclure, soit qu'il existe des pores fermés principalement dans la région superficielle des grains, soit, ce qui est plus probable, que les pores se rejoignent (plusieurs pores fins donnant naissance à un seul pore plus gros).

Quoi qu'il en soit, la combustion initiale affecte essentiellement des éléments de volume suffisamment petits pour que différents "fronts de corrosion" se rejoignent et que la vitesse d'augmentation de surface diminue.

4°/ Structure à 24 % de degré d'avancement

A 24 % de degré d'avancement la vitesse de variation de surface est nulle, les grains se comportent donc comme des grains cylindriques présentant chacun un pore cylindrique "l'épaisseur moyenne" : e des parois est donc telle qu'elle puisse conduire, à 75 % de degré d'avancement, à des grains de diamètre moyen $0,7 \mu$.

Soit en 31 heures de combustion :

$$e = 0,7 + 31 \times 60 \times 1,6 \cdot 10^{-4} = 1,2 \mu$$

C'est donc aux environs de 24 % de degré d'avancement, bien que la surface soit alors maximum, que les éléments de volume offerts à la combustion, sont les plus gros.

5°/ Conclusion

Les grains de graphite ACHESON présentent à l'instant initial, une porosité très fine. Au cours de la combustion, les pores se corrodent et augmentent de diamètre, mais du fait de leur réunion progressive leur longueur développée diminue. Vers 24 % de degré d'avancement la surface est maximum et les grains sont peu poreux (modèle : un pore par grain) les éléments de volume offerts à la combustion sont donc compacts.

Par la suite les dimensions de ces éléments diminuent, la porosité disparaît et vers 75 % de degré d'avancement de la combustion, un ensemble de grains sphériques non poreux de diamètres distribués autour de la valeur moyenne $0,7 \mu$ est un modèle satisfaisant.

TROISIEME PARTIE

ETUDE DES PHENOMENES D'INHIBITION

T R O I S I E M E P A R T I E

ETUDE DES PHENOMENES D ' INHIBITION

Chapitre I -

Mise en évidence des phénomènes d'inhibition

Chapitre II -

Influence de la pureté de l'air comburant sur les
évolutions de la surface et de la vitesse de réaction
au cours de la combustion des graphites Acheson.

Chapitre III -

Influence de différents paramètres sur les phénomènes
d'inhibition.

T R O I S I E M E P A R T I E

CHAPITRE I

MISE EN EVIDENCE DES PHENOMENES D'INHIBITION

- I - Influence de la désorption du Pyrex.
- II - Influence de la vapeur de mercure.
- III - Influence de la graisse à rodages.
- IV - Influence de la vapeur d'eau.
Description d'une expérience type d'inhibition.
- V - Comparaison des pouvoirs inhibiteurs de l'hydrogène
et de la vapeur d'eau : l'eau est le principal agent
d'inhibition.
- VI - Influence comparée de l'hydrogène et du méthane.
- VII - Conclusions.

X. DUVAL (1) et F. BOULANGIER (2), étudiant la réactivité du carbone sous de très basses pressions, soit d'oxygène, soit de gaz carbonique, ont montré l'influence inhibitrice des produits de dégazage de l'appareil et de la graisse à rodages; plus récemment, G. BLYHOLDER et H. EYRING (4), observant des phénomènes analogues, ont suspecté la vapeur d'eau et la vapeur de mercure d'être les principaux contaminants.

Du simple point de vue de la réalisation des dispositifs expérimentaux il était indispensable d'examiner en premier lieu l'influence éventuelle des gaz désorbés du pyrex, de la vapeur de mercure et de la présence de graisse à rodages.

Pour toutes les expériences consacrées à la mise en évidence des phénomènes d'inhibition le graphite utilisé est du N.C. 30-60 ASTM (cf. ci-dessus p. 23 le tableau des caractéristiques des graphites utilisés au cours de ce travail); la mise en service de l'installation de purification est effectuée suivant la méthode habituelle (cf. p. 13) : établissement du courant gazeux, montée en température des fours d'oxydation, refroidissement du premier piège, flamage puis refroidissement du second piège, enfin montée en température du four de combustion.

Ainsi que nous avons eu l'occasion de l'exposer au cours de la deuxième partie, on constate tout d'abord, pour ces graphites Acheson, une croissance de la vitesse d'oxydation due au développement de la surface interne des grains de graphite; par la suite, entre 10 et 30 % de degré d'avancement de la réaction, la vitesse est sensiblement stationnaire; c'est dans cet intervalle que toutes les expériences relatées dans cette première partie ont été réalisées.

I - INFLUENCE DE LA DESORPTION DU PYREX -

Cette vitesse quasi stationnaire une fois atteinte la canalisation joignant le deuxième piège de purification au four de combustion est chauffée de proche en proche à l'aide d'un chalumeau à main; la brutale désorption du pyrex ainsi produite entraîne immédiatement une diminution importante de la vitesse de combustion; au fur et à mesure que les canalisations se refroidissent la vitesse de combustion augmente pour se stabiliser finalement à une valeur supérieure à la valeur initiale. La lente désorption du pyrex provoquait donc une certaine inhibition de la réaction avant le "flambage" de la canalisation.

Une nouvelle chauffe des canalisations provoque encore une diminution instantanée de la vitesse de réaction, mais après refroidissement des canalisations la vitesse reprend sensiblement sa valeur précédente.

La mise en service de l'installation de purification doit donc être complétée par le chauffage(flambage) de l'ensemble de la verrerie reliant la sortie du dernier piège de purification à l'entrée du four de combustion. Cette opération est tout à fait comparable aux longs dégazages sous haut vide avant toutes expériences sous basses pressions.

Moyennant toutes ces précautions nous considérons que nous disposons d'une atmosphère pure, bien qu'il soit impossible de préciser le degré de pureté ainsi obtenu. Les différentes concentrations en hydrogène, en eau ou en hydrocarbures, seront rapportées aux concentrations ainsi obtenues prises conventionnellement comme zéro.

II - INFLUENCE DE LA VAPEUR DE MERCURE -

Le dispositif expérimental (figure 11) entièrement réalisé en verrerie soudée permet l'introduction, en cours de combustion, de vapeur de mercure de façon à en saturer (à 20°C) l'air comburant hautement purifié au préalable. A la sortie du deuxième piège de purification deux trajets sont offerts à l'air comburant : le trajet A B B' débouchant à l'air libre par l'intermédiaire d'une fuite capillaire et le trajet A B C menant au four de combustion; les pertes de charge sont

ajustées de façon que les débits dans les deux trajets soient de l'ordre de six litres à l'heure. Le tube B B', légèrement courbe, contient quelques grammes de mercure bidistillé.

Après la mise en service des deux ensembles de purification toute trace de mercure pouvant se trouver dans l'appareil est éliminée comme précédemment en chauffant l'ensemble des canalisations jusqu'au rouge sombre; cette opération est effectuée très lentement, de proche en proche, en suivant le parcours de l'air comburant. Ceci fait, le mercure est soigneusement séché en le chauffant progressivement avec une veilleuse de bec Bunsen (figure 11 b) jusqu'à distillation continue à l'intérieur de la canalisation B B'.

Ces différentes manoeuvres terminées, la combustion ayant lieu à vitesse stationnaire, la soudure en T (point B) est chauffée jusqu'au rouge, ce qui permet, en relevant le tube B B', de faire couler le mercure dans le tube C (figure 11 c); au moment de son passage sur le segment de canalisation porté au rouge une partie du mercure est volatilisée et se condense sur les parois de la canalisation B C, ce qui permet d'affirmer qu'à la sortie du tube en U l'air comburant est bien saturé en vapeur de mercure. La vitesse de combustion reste exactement la même qu'en l'absence de vapeur de mercure.

Cette expérience, tout à fait décisive, nous permet d'affirmer que la présence de mercure n'a aucune influence sur la réaction d'oxydation du carbone contrairement aux suppositions de G. BLYHOLDER et H. EYRING (4).

III - INFLUENCE DE LA GRAISSE A RODAGES -

La graisse "Apiezon" (constituée d'hydrocarbures lourds) est disposée au fond d'un tube en U et présente une surface d'échange avec l'air comburant de l'ordre de quelques centimètres carrés.

Comme nous avons démontré au préalable que la vapeur de mercure était sans action sur la vitesse d'oxydation du graphite, il nous a été possible d'utiliser un dispositif de commutation à vannes de mercure commandées magnétiquement (figure 12); le passage de l'air propre à l'air souillé de vapeur de graisse et vice-versa se fait donc instantanément.

Le graphite utilisé pour cette expérience est du N.C. 20-30 ASTM, la température de combustion est de 585°C et le débit gazeux de l'ordre de 12 litres à l'heure. Le passage de l'air comburant au contact de la graisse Apiezon amène une diminution de la vitesse de combustion de l'ordre de 30 %. Cette graisse étant fournie par le fabricant comme ayant une tension de vapeur de 10^{-8} millimètres de mercure, nous avons pensé que ce n'était pas la vapeur de graisse elle-même qui était gênante mais probablement la désorption progressive de gaz dissous; dans ce cas, on pourrait s'attendre à une disparition progressive du phénomène. En fait, après trois jours de combustion, l'ordre de grandeur de l'inhibition reste sensiblement le même.

Bien que cette observation ne permette pas de conclure de façon tranchée sur l'influence et l'identité du véritable agent d'inhibition issu de la graisse Apiezon, elle confirme du moins entièrement la nécessité de proscrire la graisse à rodages dans nos expériences en utilisant un appareil entièrement en verrerie soudée.

IV - INFLUENCE DE LA VAPEUR D'EAU -

Description d'une expérience type d'inhibition -

Les expériences relatées dans ce paragraphe ont été effectuées au cours de la combustion, à la température de 671°C, d'un échantillon de 0,5 g de graphite N.C. 30-60 ASTM, le débit d'air étant de 7,2 litres à l'heure.

La figure 13 est une reproduction de l'enregistrement des indications des analyseurs de gaz, le temps est porté en abscisses et les concentrations, de l'air issu du four de combustion, en oxyde de carbone et en gaz carbonique, sont portées en ordonnées.

Au temps zéro, le four est amené à la température choisie (671°C) et on assiste à l'évolution progressive de la vitesse de combustion consécutive aux modifications de texture des grains et donc à l'évolution de leur surface BET. On retrouve sur ce graphite N.C. les mêmes phases de l'évolution de la vitesse de combustion que sur le graphite AFC₄ précédemment étudié au cours de la deuxième partie : "Texture et évolution de la texture du graphite Acheson au cours de la combustion"

(p.29, fig. 7). Pendant les deux premières heures de combustion les grains initialement très poreux se corrodent à coeur, la surface BET et la vitesse de réaction augmentent; la surface et la vitesse passent par un maximum, puis du fait de la diminution du diamètre des grains diminuent continuellement.

La figure 14 concerne une expérience effectuée exactement dans les mêmes conditions que la précédente, mais au cours de laquelle l'air comburant a été chargé, par intermittence, d'une certaine teneur en vapeur d'eau. A cet effet, le dispositif d'introduction d'impureté (description p.15) était alimenté avec de l'azote chargé de 1 % en volume de vapeur d'eau.

Au temps zéro, le four de combustion est amené à la température de 671°C, au temps 0 h.30 on introduit dans l'air comburant une fraction molaire de cinq millièmes de vapeur d'eau; la vitesse de combustion décroît immédiatement, puis se stabilise vers 0 h.35 mn; à 0 h.42 mn on cesse l'introduction de vapeur d'eau, la vitesse de combustion augmente immédiatement et se stabilise après 20 à 30 minutes de combustion en air propre. Une nouvelle série de manoeuvres identiques est commencée au temps 2 h.25 mn, le phénomène est encore plus net car réalisé à un moment où la vitesse de combustion est sensiblement stationnaire.

[Il suffit donc qu'il y ait cinq millièmes de vapeur d'eau dans l'air comburant pour que, dans ces conditions expérimentales, la vitesse de combustion de ce graphite soit presque divisée par deux.]

Notons que l'inhibition atteint très vite un état d'équilibre (moins de cinq minutes) mais que le retour à la vitesse normale est sensiblement plus long.

Notations -

Nous appellerons inhibitions transitoires celles résultant du passage temporaire d'un type d'atmosphère comburante à un autre; elles peuvent être obtenues de deux façons différentes, soit en introduisant temporairement des impuretés (il y a alors diminution des vitesses de réaction), soit en effectuant la combustion en atmosphère impure et en interrompant temporairement l'introduction des impuretés (il y a alors augmentation des vitesses).

Nous appellerons inhibitions permanentes celles déduites de la comparaison de deux combustions distinctes; l'une effectuée continûment en atmosphère pure, l'autre continûment en atmosphère impure.

Dans tous les cas, nous désignerons par rapport d'inhibition le quotient de la vitesse en atmosphère pure par la vitesse en atmosphère impure; le rapport d'inhibition est donc un nombre plus grand que un. Il est possible d'examiner le rapport d'inhibition concernant soit la vitesse de formation de l'oxyde de carbone, soit la vitesse de formation du gaz carbonique, soit la vitesse de gazéification totale (somme des deux autres).

Les taux d'impuretés sont toujours exprimés en fractions molaires.

V - COMPARAISON DES POUVOIRS INHIBITEURS DE L'HYDROGENE ET DE LA VAPEUR D'EAU -

Les conditions expérimentales de cette étude sont les mêmes que celles mentionnées au Chapitre précédent : charge de 0,5 g de N.C. 30-60 ASTM, débit d'air de 7,2 litres à l'heure; le même dispositif d'introduction des impuretés a été utilisé, en l'alimentant suivant les besoins, soit en azote contenant quelques % d'hydrogène, soit en hydrogène pur.

Comme nous aurons l'occasion de l'exposer par la suite, le rapport d'inhibition dans les inhibitions transitoires varie avec le degré d'avancement de la combustion; dans le cas des graphites du type Acheson, il est maximum vers 15 % de degré d'avancement.

Les expériences relatées ci-dessous ont toutes été faites entre 10 et 30 % de degré d'avancement, de façon que l'influence de ce dernier paramètre reste faible. La nécessité d'effectuer les mesures à l'intérieur de ces limites restreint considérablement la durée utile d'une charge de graphite : dans le cas des expériences effectuées à 671°C, il est nécessaire de renouveler la charge de graphite après une seule inhibition transitoire.

Aux températures de combustion de 590°C et de 671°C, nous avons cherché quels taux en hydrogène et en eau étaient nécessaires pour obtenir un rapport d'inhibition égal à 2 : à 590°C il faut $3 \cdot 10^{-5}$

de vapeur d'eau ou $135 \cdot 10^{-5}$ d'hydrogène, à 671°C il faut $2 \cdot 10^{-5}$ de vapeur d'eau ou $2,6 \cdot 10^{-5}$ d'hydrogène. On constate donc que l'efficacité de ces deux gaz augmente avec la température; cette variation est beaucoup plus importante pour l'hydrogène que pour la vapeur d'eau et il semble qu'à 671°C l'efficacité de l'hydrogène ait presque rejoint celle de l'eau. Ces résultats amènent à penser que l'eau doit être le principal agent d'inhibition et que l'hydrogène doit surtout agir par l'intermédiaire de sa fraction transformée en eau. Il ne nous est pas possible dans les expériences mentionnées ci-dessus de mesurer les quantités d'hydrogène converti en eau : en une heure il passe 7,2 litres d'air dans lequel on a introduit $2,6 \cdot 10^{-5}$ d'hydrogène, si la conversion était totale cela conduirait à effectuer une analyse sur quelques dixièmes de milligrammes d'eau.

De façon à pouvoir effectuer cette gravimétrie avec quelque précision, nous avons repris des expériences analogues, mais avec des fractions molaires d'hydrogène beaucoup plus fortes; la méthode analytique que nous avons utilisée est la pesée de tubes absorbeurs garnis d'anhydride et placés immédiatement à la sortie du four de combustion. Des essais à blanc avaient été effectués au préalable afin d'être certain de la validité de la méthode.

Pour $420 \cdot 10^{-5}$ d'hydrogène introduit dans l'air comburant on trouve :

- à 671°C , $420 \cdot 10^{-5}$ de vapeur d'eau, et un rapport d'inhibition supérieur à 4; la transformation d'hydrogène en eau est donc complète à cette température; or, nous avons bien trouvé que les pouvoirs inhibiteurs de l'eau et de l'hydrogène étaient du même ordre de grandeur.
- à 590°C , on ne trouve que $5 \cdot 10^{-5}$ de vapeur d'eau dans les gaz de combustion; la transformation n'a donc lieu que dans le rapport de 1 à 80. Nous avons vu ci-dessus qu'à cette même température il fallait 45 fois plus d'hydrogène que d'eau pour obtenir la même inhibition. Compte tenu de la grande incertitude sur cette dernière gravimétrie (augmentation de poids de 0,3 mg/heure) il semble bien que l'hydrogène agisse surtout par l'intermédiaire de sa fraction transformée en eau.

Pour la compréhension du mécanisme de l'inhibition il est important de savoir si la conversion d'hydrogène en eau a lieu sur le

graphite ou si elle a lieu avant le passage des gaz sur le graphite. Au cours d'une expérience à blanc (en absence de graphite) le tube laboratoire n'était chauffé qu'en amont du frittage; la gravimétrie indiqua qu'à 671°C la conversion d'hydrogène en eau est encore complète, et s'effectue donc normalement avant l'arrivée de l'air comburant sur le graphite.

VI - INFLUENCE COMPAREE DE L'HYDROGENE ET DU METHANE -

Cette étude a été conduite dans les mêmes conditions expérimentales que celles décrites au paragraphe précédent. Les concentrations molaires de méthane étaient suffisamment faibles pour que les quantités de gaz carbonique et d'oxyde de carbone susceptibles d'être formées par oxydation du méthane soient négligeables devant celles provenant de la combustion du graphite.

A la température de 590°C, où la transformation en eau de ces deux gaz est très faible, nous avons obtenu avec le N.C. 30-60 ASTM les inhibitions transitoires suivantes :

- avec $1,3 \cdot 10^{-3}$ d'hydrogène : rapport d'inhibition de 1,8
- avec $0,5 \cdot 10^{-3}$ de méthane : rapport d'inhibition de 1,7.

Il faut donc grosso modo une concentration molaire d'hydrogène double de celle de méthane pour provoquer la même inhibition. Les deux gaz semblent donc agir par la quantité totale d'hydrogène qu'ils apportent.

VII - CONCLUSIONS -

La vapeur de mercure est sans influence sur la vitesse de combustion du graphite dans les conditions de nos expériences; la vapeur d'eau, l'hydrogène, les hydrocarbures ont une influence importante; l'eau est l'inhibiteur le plus efficace; son action est importante pour des fractions molaires de l'ordre de quelques millionièmes dans l'air comburant.

T R O I S I È M E P A R T I E (Suite)

CHAPITRE II

INFLUENCE DE LA PURETE DE L'AIR COMBURANT
SUR LES EVOLUTIONS DE LA SURFACE ET DE LA VITESSE DE REACTION
AU COURS DE LA COMBUSTION DES GRAPHITES ACHESON

- I - Travaux antérieurs.
- II - Méthode expérimentale.
- III - Combustions en atmosphère hautement purifiée.
- IV - Comparaison des combustions effectuées en
 atmosphère pure et en atmosphère impure.
- V - Conclusions.

I - TRAVAUX ANTERIEURS -

Mettant à profit la méthode de BRUNAUER, EMMETT et TELLER pour la mesure de la surface réellement offerte par un solide au cours des réactions hétérogènes, R. MAGRONE (5) (14) puis J. SERPINET (7), dans ce laboratoire, ont étudié les évolutions de la vitesse de réaction et de la surface B.E.T. de différents graphites au fur et à mesure de leur combustion.

Le résultat le plus important de ces mesures est l'observation que, contrairement à ce qu'on aurait pu attendre, la vitesse de combustion (V) n'est pas toujours proportionnelle à la surface B.E.T. (S). Afin d'interpréter cette observation et les courbes V vs S très compliquées qu'ils obtiennent dans certains cas, R. MAGRONE et M. LETORT (5) ont émis l'hypothèse que seule une partie de cette surface interne est effectivement atteinte par le gaz comburant : la lenteur des phénomènes de diffusion ne permettrait pas aux molécules d'oxygène d'atteindre les pores les plus longs et les plus fins avant d'avoir eu au préalable la possibilité de réagir sur des parties plus accessibles de la surface.

Appliquant les théories générales de THIELE et WHEELER (15) concernant l'influence de la diffusion sur la vitesse de réaction dans les solides poreux, J. SERPINET (7) dans ce laboratoire, HEDDEN et WICKE (6) (16) en Allemagne, ont étudié quantitativement l'influence de ces phénomènes de diffusion. Il ressort des données fournies par J. SERPINET que, pour la combustion à l'air, sous pression atmosphérique, de grains de graphite Acheson dont la taille est inférieure ou égale à la granulométrie 20-30 ASTM, les phénomènes de diffusion n'ont d'influence sur la vitesse de réaction que pour des températures de combustion supérieures à 900°C.

Nous sommes donc assurés que pour tous les travaux dont il est fait mention au cours de ce chapitre (ceux de R. MAGRONE, ceux de HEDDEN, ceux de J. SERPINET, ainsi que les nôtres), l'accessibilité de l'oxygène à la surface du carbone est totale. Si certains pores très longs et très fins ne participent que partiellement à la réaction, nous devons admettre, d'après SERPINET et HEDDEN, que la fraction de surface

B.E.T. qu'ils représentent est tout à fait négligeable devant la surface totale.

J. SERPINET, afin d'interpréter certaines courbes V vs S très compliquées obtenues par R. MAGRONE comme par lui-même, suppose que les graphites Acheson présentent plusieurs "variétés de surface" caractérisées par des constantes cinétiques différentes; ces variétés de surface proviendraient de l'hétérogénéité de texture de ces graphites ainsi que de leur anisotropie à l'échelle des cristallites.

La mise en évidence de l'influence des impuretés de l'air sur la vitesse de combustion nous a incité à reprendre ces études dans des conditions de pureté très rigoureuses. L'étude critique des méthodes expérimentales (exposée ci-dessous) montre que seuls les graphites du type Acheson présentent, d'un échantillon à l'autre, une reproductibilité suffisante pour permettre une comparaison des courbes V vs S suivant la pureté du comburant.

Cette étude comparative des évolutions de la surface et de la vitesse de réaction au cours de la combustion sera donc limitée aux seuls graphites Acheson, et en faisant de grandes réserves sur les résultats concernant les phases finales et initiales de la combustion.

II - METHODE EXPERIMENTALE -

A - Conduite des expériences -

Ainsi que nous l'avons déjà mentionné à propos de l'étude de la texture des graphites Acheson (p. 28), la nécessité d'effectuer les mesures de surface dans un appareil distinct de l'appareil de combustion oblige à des transvasements et donc à des pertes; ces pertes, dont nous évaluerons l'importance au paragraphe suivant, sont telles qu'il serait tout à fait illusoire d'effectuer une série de combustions et de mesures de surface à partir d'un même échantillon de graphite. Un échantillon est mené jusqu'à un certain degré d'avancement de la réaction pour lequel sa vitesse de combustion est mesurée, puis il est sorti du four de combustion pesé, placé dans l'ampoule d'adsorption et sa surface est mesurée. La détermination d'un autre couple de valeurs vitesse -

surface, en fonction du degré d'avancement de la réaction, sera effectuée sur un nouvel échantillon.

B - Erreurs expérimentales -

Il est important d'examiner de très près les différentes erreurs qui peuvent affecter la mesure de la vitesse spécifique de combustion (vitesse de gazéification par unité de surface B.E.T.) car elles peuvent prendre dans certains cas une importance telle que la mesure perd toute signification.

Mesure de la vitesse de combustion -

Les analyses de gaz peuvent être affectées d'erreurs absolues atteignant 3 % et dues à la dérive dans le temps de l'étalonnage des analyseurs.

Les erreurs relatives entre expériences consécutives sont plus faibles.

Les erreurs commises au dépouillement des enregistrements sont de l'ordre de 2 % : nous avons utilisé pour ces expériences de longue durée un enregistreur galvanométrique à faible longueur d'échelle.

Au total la mesure d'une vitesse de combustion est connue à 5 % près.

Mesure des surfaces B.E.T.

Pour les surfaces de l'ordre du mètre carré, les irréproductibilités sont assez faibles : environ 3 %. Nous avons toujours utilisé des prises d'essai d'une masse telle qu'après combustion les surfaces à mesurer soient de l'ordre de grandeur de cette valeur optimum.

Erreurs dues au transvasement -

Les pertes de matière au cours du transvasement sont extrêmement variables avec le graphite utilisé et dépendent surtout du degré d'avancement de la combustion. Pour les avancements supérieurs à 70 % le graphite se présente sous forme de fines très légères qui s'incrustent dans le frittage de silice et collent aux parois du four de combustion. La perte de masse peut être assez importante et il est probable que les particules qui restent collées en dépit des efforts du manipulateur présentent une surface au gramme très développée : après combustion d'un échantillon de N.C. 20-30 ASTM jusqu'à 70 % de degré d'avancement, le four en silice, en principe vidé, a

été remis en service tel quel; nos analyseurs indiquèrent une vitesse de combustion atteignant 20 % de la valeur obtenue avant le transvasement.

Ainsi que nous venons de l'exposer, il serait illusoire d'effectuer des mesures au-dessus de 80 % de degré d'avancement de la réaction. La température de combustion doit être choisie de façon que cette valeur puisse être atteinte dans un laps de temps raisonnable ne dépassant pas quelques jours; dans ces conditions l'évolution de la vitesse de combustion est encore très rapide pendant les premières heures et il est difficile d'effectuer des mesures reproductibles avant 2 % de degré d'avancement.

Une nouvelle prise d'essai étant nécessaire pour chaque couple de valeurs vitesse-surface, il est nécessaire que le lot de graphite utilisé soit bien homogène. Des combustions préliminaires nous ont montré que tel était bien le cas des graphites type Acheson A.F.C. et N.C. Par contre, et en dépit des purifications effectuées par J. SERPINET et C. HEUCHAMPS, ce n'est absolument pas le cas des graphites naturels et des graphites provenant de la dissociation du carborundum. En conséquence nous nous sommes limités à l'étude de deux graphites Acheson : A.F.C. 4 (20-30 ASTM) et N.C. (20-30 ASTM).

III - COMBUSTIONS EN ATMOSPHERE HAUTEMENT PURIFIEE -

A- Proportionnalité entre la vitesse de gazéification et la surface B.E.T.

Nous avons donc étudié l'évolution de la vitesse de combustion en atmosphère très pure en fonction de la surface B.E.T. sur deux graphites Acheson, le A.F.C. 20-30 ASTM (figure 15) et le N.C. 20-30 ASTM (figure 16).

Sur ces figures les coordonnées sont celles déjà utilisées par R. MAGRONE et M. LETORT (5), à savoir :

- en abscisses la surface exprimée en mètres carrés,
- en ordonnées la vitesse de gazéification exprimée en mg de carbone ayant réagi par minute.

Dans les deux cas, la vitesse de gazéification est très sensiblement proportionnelle à la surface B.E.T. :

- à 619°C le graphite A.F.C. 4 présente une vitesse de gazéification de $0,18 \text{ mgC} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (à $\pm 5 \%$).
- à 655°C le graphite N.C. présente une vitesse de gazéification de $0,56 \text{ mgC} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$ (à $\pm 2 \%$).

Il serait certes très intéressant de vérifier, sur un plus grand nombre de graphites, si cette proportionnalité de la vitesse à la surface présente, dans le cas de la combustion des graphites Acheson en atmosphère très pure, un réel caractère de généralité.

Le tableau ci-après résume l'état actuel de nos connaissances à ce sujet.

VARIATIONS DE LA VITESSE SPECIFIQUE DE REACTION DES GRAPHITES ACHESON
 AVEC L'AVANCEMENT DE LA COMBUSTION
 (entre 2 et 80 %)

GRAPHITE	Variations de la vitesse spécifique (par unité de surface)	Auteur
A.F.C. 1	Variations de la vitesse spécifique dans le rapport de 1 à 4	R. Magrone
A.F.C. lot A	Variations de la vitesse spécifique de $\pm 12\%$	"
A.F.C. 3	" " " " $\pm 10\%$	"
	" " " " $\pm 18\%$	Wicke et Hedden
N. C.	" " " " $\pm 17\%$	J. Serpinet
N. C.	" " " " $\pm 2\%$ (en atmosphère très pure)	G. Hoynant
A.F.C. 4	" " " " $\pm 15\%$	G. Hoynant
A.F.C. 4	" " " " $\pm 5\%$ (en atmosphère très pure)	G. Hoynant

Le comportement du A.F.C. 1 expérimenté par R. MAGRONE (5) est donc tout à fait particulier et les interprétations avancées par R. MAGRONE et M. LETORT, s'appuyant sur l'existence éventuelle de barrières de diffusion, qui dans la première partie de la combustion empêcheraient l'accessibilité de toute la surface B.E.T. à l'oxygène comburant, pourraient peut-être être confirmées par l'étude de ce graphite du point de vue de l'énergie d'activation comme l'ont fait SERPINET (7) ainsi que WICKE et HEDDEN (6). Il est en effet possible que ce graphite présente une porosité exceptionnellement fine due par exemple à plusieurs réimprégnations et cokéfactions successives avant graphitisation.

Pour les sept autres graphites Acheson cités ci-dessus les variations de la vitesse spécifique avec l'avancement de la réaction sont beaucoup plus faibles, mais en général plus grandes que les erreurs expérimentales. Ceci est d'ailleurs confirmé par le fait que les points ne sont pas distribués de part et d'autre d'une droite moyenne, mais en général se trouvent bien situés sur une courbe repliée. L'interprétation de ces formes de courbes semble bien délicate car certaines sont "dextrogyres" (A.F.C. 4) et d'autres "lévogyres" (N.C.).

Un fait très important est que pour les deux graphites Acheson expérimentés à la fois en atmosphère purifiée suivant les méthodes habituelles, et en atmosphère hautement purifiée, l'écart à la linéarité décroît de $\pm 15\%$ à $\pm 5\%$ dans le cas du A.F.C. 4 et de $\pm 17\%$ à $\pm 2\%$ dans le cas du N.C.

Au vu des résultats concernant ces deux graphites on serait tenté d'admettre que la proportionnalité de la vitesse à la surface est vérifiée pour les combustions des graphites Acheson en atmosphère très pure.

B - Evolution du rapport CO/CO_2 -

Dans le cas du graphite A.F.C. 4 les vitesses de gazéification, à l'état de CO d'une part et à l'état de CO_2 d'autre part, sont encore assez sensiblement proportionnelles à la surface B.E.T. :

vitesse de gazéification à l'état de CO_2 = $0,08 \text{ mg/mn.m}^2$ (à $\pm 2\%$)

vitesse de gazéification à l'état de CO = $0,1 \text{ mg/mn.m}^2$ (à $\pm 10\%$).

Cet écart à la linéarité de $\pm 10\%$ est déjà supérieur aux erreurs expérimentales.

Dans le cas du graphite N.C. il n'y a plus de relation simple entre les vitesses de gazéification à l'état de CO ou de CO₂ et la surface B.E.T.

Pour ces deux graphites, les variations du rapport CO/CO₂ en fonction du degré d'avancement sont portées sur la figure 17. Entre 1 % et 70 % de degré d'avancement ce rapport est constant à environ 10 % près pour le graphite A.F.C.4 ($\text{CO/CO}_2 = 1,2 \pm 0,14$) alors que pour le graphite N.C. il varie de 1,6 à 0,6.

C - Interprétation -

En atmosphère hautement purifiée la vitesse de gazéification totale est proportionnelle à la surface B.E.T. Par contre les vitesses de gazéification, soit à l'état de CO, soit à l'état de CO₂, ne sont pas toujours liées de façon simple à la surface B.E.T.

Pour rendre compte de ces résultats expérimentaux nous admettons qu'il y a superposition de deux mécanismes :

- le mécanisme primaire est celui de combustion; il s'effectue avec un rapport CO/CO₂ élevé (au moins égal à 1,5 entre 600 et 700°C) et la vitesse de gazéification est proportionnelle à la surface B.E.T.
- le mécanisme secondaire est celui de l'oxydation partielle du CO primaire en CO₂.

Nous référant aux travaux de J. SERPINET et F. COLLART, nous excluons toute possibilité de réaction secondaire ailleurs qu'en phase adsorbée sur le graphite; ces auteurs ont en effet montré que d'une part le rapport CO/CO₂ dans les gaz de combustion est indépendant de l'épaisseur du lit de graphite, et que d'autre part l'addition d'une certaine teneur de CO à l'air comburant ne modifie pas la teneur en CO₂ des gaz de combustion.

L'acte secondaire d'oxydation partielle du CO primaire doit donc être situé immédiatement après l'acte primaire de combustion et juste avant la désorption.

L'importance de cette réaction secondaire étant liée à l'avancement de la réaction, donc à l'évolution du graphite, il est naturel de conclure que la surface du graphite en combustion y joue le rôle de surface catalytique. L'accroissement de ce pouvoir catalytique

pourrait provenir, ainsi que l'admet E. WICKE (17), de l'accumulation des cendres sur la surface réactive.

A titre d'exemple, nous avons calculé, pour un graphite dont le taux initial en impuretés serait de une partie par million et dont la surface évoluerait comme celle du graphite N.C., la concentration superficielle en impuretés au fur et à mesure de l'avancement de la réaction.

Avancement en %	0	1	10	50	90
Cendres superficielles en p.p.m.	1	10	100	1 000	10 000 (soit 1%)

La principale objection qui peut être faite à cette hypothèse de E. WICKE est que le graphite N.C., beaucoup plus pur que le A.F.C. 4, présente aux avancements de la réaction supérieure à 60 % un rapport CO/CO_2 nettement plus faible. Il est toutefois possible que la nature des cendres influe tout autant que leur concentration et que le graphite N.C., quoique très pur, présente une impureté très active n'existant pas dans le graphite A.F.C. 4. D'ailleurs J. SERPINET (7) suspectait un graphite naturel purifié de présenter plus d'effets catalytiques dus aux cendres que le graphite de départ, la purification chimique ayant apporté des traces d'impuretés extrêmement actives (Na); ce même auteur a montré (planche XVI de sa thèse) que les graphites très purs présentent initialement un rapport CO/CO_2 de l'ordre de 1,5, qui décroît régulièrement au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, alors que les graphites très cendreux présentent un rapport CO/CO_2 très faible mais sensiblement constant avec l'avancement de la réaction. Ces résultats semblent indiquer qu'au-dessus d'une certaine valeur la concentration superficielle en cendres n'influe plus sur l'oxydation secondaire du CO, et que le rapport CO/CO_2 est alors déterminé par la nature des cendres plutôt que par leur concentration.

IV - COMPARAISON DES COMBUSTIONS EFFECTUEES EN ATMOSPHERE PURE ET EN ATMOSPHERE IMPURE -

Le tableau récapitulatif (p. 51) des variations de la vitesse

spécifique de réaction en fonction de l'avancement de la combustion rapportait que nous avons observé, dans le cas de la combustion du graphite A.F.C. 4 20-30 ASTM à 619°C, des écarts à la linéarité de $\pm 5 \%$ en atmosphère très pure, et de $\pm 15 \%$ en atmosphère purifiée par les moyens habituels (dessiccation obtenue par l'anhydrone).

Les deux courbes Vitesse de réaction vs surface B.E.T. sont représentées sur un même graphique (figure 18). La vitesse de réaction, ainsi que les premières expériences d'inhibition permettaient de le prévoir, est nettement plus élevée en atmosphère très pure; il apparaît toutefois un fait nouveau : la surface maximum développée est plus grande dans le cas des combustions en atmosphère impure (1,93 m² au lieu de 1,37 m²).

La figure 19 représente l'évolution, au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, du rapport entre la surface développée en atmosphère impure, et la surface développée en atmosphère pure. Ce rapport qui, à l'instant initial est évidemment égal à 1, augmente très vite pour atteindre 1,47 à 8% d'avancement de la combustion, puis décroît lentement pour se stabiliser vers 1,2 à partir de 50 % d'avancement de la combustion.

Cet accroissement supérieur de la surface en régime inhibé se manifeste donc principalement pendant la toute première phase de la combustion, au moment où, ainsi que nous l'avons montré dans la deuxième partie de ce travail, la porosité est constituée par des pores très fins et très longs. Il semblerait donc que la corrosion ait lieu davantage en profondeur au cours des combustions en régime inhibé.

Ces résultats semblent en contradiction avec ceux de J. SERPINET (7) et de WICKE et HEDDEN (6) qui ont démontré que toute la surface B.E.T. était, pour les granulométries et les températures utilisées, complètement accessible au comburant. Il faut remarquer toutefois que, si les méthodes utilisées par ces auteurs (mesure de l'ordre et de l'énergie d'activation) prouvent que la quasi totalité de la surface est accessible au comburant, elles ne permettent pas de savoir si une faible proportion de la surface, par exemple quelques % (ordre de grandeur des erreurs expérimentales) n'est pas accessible au comburant du fait de la lenteur des phénomènes de diffusion. Si c'est effec-

tivement le cas cette portion de surface est celle des pores les plus fins et correspond donc à un "rayon de courbure moyen" très petit.

Nous avons déjà eu l'occasion de remarquer (deuxième partie p. 27) qu'une faible fraction de la surface, si elle correspond à un rayon de courbure moyen très petit, peut jouer un rôle prépondérant dans l'évolution de surface par corrosion.

Les résultats de J. SERPINET et WICKE et HEDDEN, qui reviennent à dire qu'à tout instant la quasi totalité de la surface B.E.T. brûle en "régime lent" (*), ne permettent donc pas de rejeter l'éventualité d'un "régime rapide" sur une petite portion de la surface B.E.T. Cette portion de surface B.E.T., à rayon de courbure très petit, peut jouer un rôle important dans l'évolution ultérieure de la surface et il est possible que le passage au régime inhibé, diminuant la vitesse spécifique de réaction, en favorise la combustion et conduise à une surface plus grande.

Suivant cette hypothèse, la surface maximum, par exemple, devrait être essentiellement fonction de la vitesse spécifique de combustion qu'il est possible de faire varier, soit en passant, à la même température, du régime propre au régime inhibé, soit en abaissant la température de combustion en régime propre.

Les faits expérimentaux confirment en grande partie cette hypothèse :

Température	Régime	Avancement %	Vitesse mgC . min ⁻¹	Surface m ²	Vitesse spécifique mgC . min ⁻¹ . m ⁻²
619° C	propre	24,5	0,247	1,35	0,183
619° C	inhibé	15,2	0,158	1,9	0,083
581° C	propre	20,7	0,114	1,72	0,067

Une comparaison systématique exigerait que ces trois combustions soient arrêtées au même degré d'avancement (par exemple 20 %) et

(*) - On désigne habituellement par "régime lent" ou "régime chimique" les conditions de réaction telles que l'accessibilité de la surface du solide au réactif gazeux soit totale par opposition au "régime rapide" ou régime de diffusion" où ce sont les phénomènes de diffusion du réactif gazeux dans les pores du solide qui limitent la vitesse de réaction.

que la troisième combustion soit effectuée comme la deuxième à la vitesse spécifique de $0,083 \text{ mgC} \cdot \text{min}^{-1} \cdot \text{m}^{-2}$. L'obtention de tels résultats demanderait des tâtonnements très nombreux.

Il apparaît toutefois, d'après les valeurs citées ci-dessus (qui pour chaque combustion sont sensiblement stationnaires aux environs de 20 % d'avancement), que la surface maximum augmente effectivement quand la vitesse spécifique diminue, soit par inhibition, soit par abaissement de la température de combustion. Il semble que cette augmentation de surface soit, à vitesse spécifique égale, un peu plus grande en régime inhibé qu'en régime propre.

V - CONCLUSIONS -

Différentes propriétés des graphites Acheson ont été mises en évidence au cours de ce chapitre.

A - Proportionnalité de la vitesse de combustion à la surface B.E.T.

Dans la quasi totalité des cas qui ont été étudiés jusqu'ici par divers auteurs et par nous mêmes, cette proportionnalité n'est vérifiée qu'à quelques 15 % près.

Par contre, pour les deux graphites expérimentés en atmosphère très pure, l'écart à la proportionnalité est de l'ordre des erreurs expérimentales : la vitesse est sensiblement proportionnelle à la surface.

B - Evolution du rapport CO/CO_2

Le fait que le rapport CO/CO_2 varie considérablement au fur et à mesure de la combustion, alors que la vitesse de gazéification reste proportionnelle à la surface B.E.T., semble indiquer qu'il y a superposition de deux mécanismes.

a - mécanisme primaire de combustion s'effectuant avec un rapport CO/CO_2 élevé.

b - mécanisme d'oxydation secondaire d'une partie du CO. Cette réaction pourrait être favorisée par l'accumulation superficielle des cendres au fur et à mesure de la combustion.

C - Influence de la diffusion

Bien que la vitesse de combustion soit proportionnelle à la

surface, et que les travaux des différents auteurs aient montré que la surface est dans nos conditions expérimentales entièrement accessible au comburant, il apparaît que, au moins pendant la combustion des huit premiers % de l'échantillon, une très petite partie de la surface ne participe pas à la combustion : l'abaissement de la vitesse de combustion conduit à une surface plus développée.

D - En régime inhibé, la vitesse de combustion est plus faible et la surface plus grande qu'en régime propre à la même température.

La surface maximum semble même être plus grande en régime inhibé qu'en régime propre à la même vitesse spécifique de combustion.

Cette corrosion supplémentaire due à la présence d'impuretés dans le comburant sera discutée au cours de la dernière partie de cet exposé.

T R O I S I E M E P A R T I E (Suite)

CHAPITRE III

INFLUENCE DE DIFFERENTS PARAMETRES

SUR LES PHENOMENES D ' INHIBITION

- I - Nature du Graphite
- II - Nature de l'inhibiteur et température de combustion
- III - Degré d'avancement de la combustion
- IV - Quantité d'inhibiteur (vapeur d'eau).

La comparaison de combustions distinctes effectuées les unes en air propre, les autres en air souillé, nous a permis, au cours du chapitre précédent, d'étudier les évolutions de la vitesse de réaction et de la surface de l'échantillon en fonction de la pureté du gaz comburant; cette méthode expérimentale des inhibitions permanentes conduit à des expérimentations de très longue durée et exige l'emploi de graphites d'échantillonnage parfaitement reproductible.

Afin de se libérer de ces servitudes nous avons utilisé la méthode des inhibitions temporaires (cf. p. 41) pour rechercher les différents paramètres dont dépend l'inhibition et démontrer la généralité du phénomène.

Différents paramètres régissent l'importance des inhibitions :

- la nature du graphite,
- la nature de l'inhibiteur,
- la température de combustion,
- le degré d'avancement de la réaction,
- la concentration en inhibiteur de l'air comburant.

Une étude quantitative complète en fonction de ces divers paramètres serait très longue, aussi nous contenterons-nous d'illustrer par un ou plusieurs exemples l'influence de chacun d'eux.

I - NATURE DU GRAPHITE -

Le caractère général du phénomène d'inhibition a été confirmé par des essais portant sur des graphites très différents : deux graphites Acheson très purs (N.C. et A.F.C. 4), un graphite provenant de la dissociation du carborundum, un noir de carbone graphitisé : le sphéron.

Les effets d'inhibition qualitativement comparables pour ces divers graphites sont particulièrement accusés dans le cas des graphites du type Acheson.

II - NATURE DE L'INHIBITEUR ET TEMPERATURE DE COMBUSTION -

Cette question a déjà fait l'objet du paragraphe "Etude comparée des pouvoirs inhibiteurs de l'hydrogène et de la vapeur d'eau" (p. 42). Rappelons brièvement que l'eau est l'inhibiteur le plus

efficace, mais que tous les composés hydrogénés ont aussi une action; d'autre part, les inhibitions sont d'autant plus marquées que la température de combustion est plus élevée, surtout dans le cas des inhibiteurs autres que l'eau, pour lesquels l'élévation de la température du four de combustion peut entraîner leur conversion en eau.

III - INFLUENCE DU DEGRE D'AVANCEMENT DE LA REACTION -

L'influence de ce paramètre a été étudiée dans des conditions très variées : graphites Acheson ou graphite provenant de la dissociation du carborundum, inhibition par l'hydrogène ou par la vapeur d'eau; le régime transitoire étant soit le régime inhibé, soit le régime propre.

Les résultats de ces expériences sont portés sur les figures 20 a, b et c, où sont indiqués, en abscisses, les degrés d'avancement de la réaction (exprimés en pour cent), et en ordonnées, les rapports d'inhibition (concernant la vitesse de gazéification totale).

Figures 20 a et 20 b - Prises d'essai de 0,5 g de graphite N.C.; température de combustion de 671°C.

Figure 20 a - Les inhibitions temporaires successives ont été réalisées par introduction de cinq millionnièmes de vapeur d'eau dans l'air comburant; le régime inhibé n'est maintenu que pendant le laps de temps juste nécessaire à l'observation d'une vitesse stationnaire permettant la mesure du rapport d'inhibition.

Figure 20 b - La combustion a eu lieu en présence d'une concentration molaire de $50 \cdot 10^{-6}$ d'hydrogène dans l'air comburant; l'introduction d'hydrogène est arrêtée de temps à autre pendant le temps juste nécessaire à l'établissement du régime propre et à la mesure du rapport d'inhibition.

Figure 20 c - Ces inhibitions ont été effectuées avec un graphite provenant de la dissociation du carborundum.

La combustion avait lieu en atmosphère très propre à 645°C et l'inhibition était provoquée de temps à autre par introduction dans l'air comburant de $50 \cdot 10^{-6}$ d'hydrogène.

Le rapport d'inhibition temporaire est représenté dans tous les cas par une courbe présentant un maximum. L'abscisse de ce maximum

correspond à un degré d'avancement variant, suivant les cas, entre 20 et 50 %.

Les inhibitions mesurées indirectement par comparaison de combustions distinctes (cf. p. 53 à 57) ont conduit à un rapport d'inhibition variant assez peu au fur et à mesure de l'avancement de la réaction (fig. 21), alors que le rapport d'inhibition mesuré par la méthode des inhibitions temporaires varie notablement avec l'avancement de la réaction. Ces deux méthodes d'investigation sont en fait très différentes : au cours des inhibitions permanentes les valeurs vitesse de combustion et surface B.E.T. mesurées en régime propre d'une part, et en régime inhibé d'autre part sont, pour une température de combustion donnée, des fonctions bien définies de l'avancement de la réaction. Il n'en est plus de même au cours des inhibitions temporaires où l'introduction d'impuretés s'accompagne de phénomènes instantanés (diminution de la vitesse), et de phénomènes progressifs (augmentation de la surface).

Nous avons constaté par ailleurs, en brûlant jusqu'à 20 % de degré d'avancement plusieurs échantillons d'un même graphite, par combustion, soit en air propre, soit en air souillé, soit successivement en air propre et en air souillé, que l'obtention des caractéristiques (vitesse et surface) du régime inhibé nécessite un avancement de la réaction en air souillé compris entre 5 et 10 %. Dans le cas des inhibitions temporaires l'avancement de la réaction en régime temporaire est beaucoup plus faible puisque le principe même de la mesure exige que la vitesse de la combustion à la fin de la manoeuvre soit sensiblement la même qu'avant.

Bien que moins satisfaisante dans son principe, la méthode des inhibitions temporaires présente toutefois deux avantages importants :

- Il est possible d'expérimenter avec une seule prise d'essai, donc d'utiliser des graphites dont l'échantillonnage n'est pas reproductible (mise en évidence des phénomènes d'inhibition sur le graphite de dissociation du carborundum).

- L'expérimentation est beaucoup plus rapide que par la méthode des inhibitions permanentes : la comparaison d'un couple de

courbes vitesse vs surface en régime propre et en régime inhibé demande un à deux mois d'expérimentation.

Cette méthode des inhibitions temporaires permet donc d'étudier l'influence des divers facteurs en ayant soin toutefois d'expérimenter dans l'intervalle de degré d'avancement où le rapport d'inhibition est quasi stationnaire. Cet intervalle est compris entre 10 et 30 % d'avancement de la réaction dans le cas des graphites Acheson. Les inhibitions mesurées de cette façon dans cet intervalle sont d'ailleurs du même ordre de grandeur que celles déterminées par la méthode des inhibitions permanentes.

Il pourrait être tentant d'effectuer un parallèle entre l'évolution du rapport d'inhibition temporaire avec le degré d'avancement d'une part, et l'évolution de la vitesse ou de la surface en fonction du degré d'avancement d'autre part. La similitude est grande en effet dans le cas des courbes des figures 7 et 8 et de la figure 20 qui se rapportent à des graphites Acheson. Cette similitude ne doit être que formelle, car dans le cas du graphite provenant de la dissociation du carborundum la vitesse de combustion et la surface diminuent constamment au fur et à mesure de l'avancement de la réaction, alors que le rapport d'inhibition présente un maximum vers 40 % de degré d'avancement.

IV - INFLUENCE DE LA QUANTITE DE VAPEUR D'EAU -

Les expériences décrites ci-dessous ont été effectuées au cours de la combustion d'une charge de 0,5 g de graphite N.C. 30-60 à la température de 671° C, les différentes inhibitions étant toutes réalisées entre 10 et 30 % de degré d'avancement. Les taux de vapeur d'eau devant varier dans le rapport de 1 à 10 000 deux méthodes d'introduction ont été utilisées : pour les faibles teneurs la fuite était alimentée avec de l'azote humide, pour les fortes teneurs elle était alimentée avec de l'hydrogène. Nous avons vu (p. 43) qu'à cette température l'hydrogène est entièrement oxydé en eau avant de passer sur le graphite.

La rapidité des variations de vitesse de formation de l'oxyde de carbone et du gaz carbonique à chaque modification de la pureté

de l'air comburant apparaît très bien sur la figure 22, qui est une reproduction de l'enregistrement des indications des analyseurs de gaz au cours de l'une des expériences : cinq modifications d'atmosphère ont été effectuées en moins de deux heures :

- I - air pur.
- II - air chargé de 27 millionièmes de vapeur d'eau en volume.
- III - air chargé de 113 " " " "
- IV - air chargé de 470 " " " "
- V - air chargé de 4 400 " " " "
- VI - air pur.

Les résultats de ces expériences sont représentés figure 23 : les concentrations molaires en vapeur d'eau sont portées en abscisses suivant une échelle logarithmique, les rapports d'inhibition sont portés en ordonnées; trois courbes sont tracées : rapport d'inhibition affectant la vitesse de formation de l'oxyde de carbone, du gaz carbonique, de la vitesse de gazéification totale.

L'influence de la vapeur d'eau peut être décrite simplement en divisant le domaine des concentrations en trois parties :

- Pour les concentrations inférieures au 1/10 000, l'eau amène une inhibition simple; la vitesse de combustion est fortement diminuée, mais le rapport CO/CO_2 reste inchangé; quelques cent millionièmes de vapeur d'eau entraînent une diminution de vitesse de quelques pour cent; un dix millième de vapeur d'eau entraîne une diminution de vitesse dans le rapport de 3 à 1.
- Pour les concentrations intermédiaires il y a superposition des deux modes d'action : la vitesse de combustion et le rapport CO/CO_2 diminuent concomitamment.
- Pour les concentrations supérieures au millième la vitesse de gazéification globale ne varie plus, mais on constate une oxydation secondaire de l'oxyde de carbone : le rapport CO/CO_2 peut être réduit au tiers de la valeur observée en atmosphère hautement purifiée. L'eau est en effet un catalyseur bien connu de l'oxydation homogène de l'oxyde de carbone.

Q U A T R I E M E P A R T I E

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

Q U A T R I E M E P A R T I E

INTERPRETATION DES RESULTATS EXPERIMENTAUX

I - Structure des graphites artificiels.

 A - Le réseau cristallin.

 B - Structure des graphites artificiels.

II - Influence de l'anisotropie du graphite sur sa réactivité.

III - Mode de fixation de l'eau à la surface du graphite.

 A - Données bibliographiques

 B - Etude quantitative du mécanisme de l'inhibition
 par la vapeur d'eau

 C - Modèle proposé.

I - STRUCTURE DES GRAPHITES ARTIFICIELS

A - Le réseau cristallin.

Les plans de clivage du graphite sont constitués par des hexagones de 1,42 Å de côté; les atomes de carbone d'un de ces plans sont fortement liés entre eux (les liaisons C-C correspondent à 127 kcal/mole (18)). Par contre, les différents plans d'un même cristal ne sont liés que par des forces de Van der Waals beaucoup plus faibles. Suivant la périodicité de l'empilement des plans d'hexagones le système cristallin est soit du type hexagonal, soit du type rhomboédrique, ces deux variétés pouvant coexister dans un même graphite artificiel.

Du point de vue de la réactivité chimique des atomes de carbone, il est inutile de se préoccuper de ces deux variétés cristallines, car dans tous les cas le graphite doit être considéré comme la juxtaposition de macro-molécules à forte cohésion interne (les plans d'hexagones) rassemblées par des liaisons de faible énergie.

Cette façon de voir n'est d'ailleurs que l'extrapolation pour les carbones très bien graphitisés des caractéristiques des matières premières au cours de la graphitisation (graphites turbostratiques)

B - Structure des graphites artificiels.

Les graphites obtenus par le procédé Acheson se présentent comme un agglomérat de petits cristaux plus ou moins orientés suivant le procédé de mise en forme. Les dimensions des cristallites sont mal connues car elles sont trop grandes pour être mesurées avec précision par l'étude de la largeur des raies de diffraction aux rayons X.

Nous avons vu (cf. 2° partie p. 30 à 34) que pour nos graphites Acheson, la texture à partir de 30 - 40 % d'avancement de la réaction correspond au modèle de grains sphériques sans porosité. Pour le graphite N C-30 - 60 par exemple, la surface à 50 % d'avancement est de 0,5 m² pour une masse de 0,250 g; le rayon des grains est donc :

$$r = \frac{3}{\rho} \frac{M}{S} = \frac{3}{2,26} \frac{0,250}{5 \cdot 10^3} = 6,6 \cdot 10^{-5} \text{ cm (6 600 Å)}$$

et le volume d'un grain est $V = \frac{4}{3} \pi r^3 = 1.200 \cdot 10^{-15} \text{ cm}^3$

Les dimensions des cristallites sont certainement inférieures à cette valeur : J. P. HOWE (19) indique 1000 Å comme diamètre moyen des plans

graphitiques pour des graphites artificiels très bien graphitisés. Il semble, à l'examen des travaux (19) (20) (21) concernant l'évolution des carbones au cours de la graphitisation que le diamètre des cristallites n'excède pas trois à cinq fois leur hauteur. Le volume d'un cristallite est donc de l'ordre de :

$$V = \frac{\pi \cdot 10^{-10}}{4} \times 2 \cdot 10^{-6} = 1,57 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^3$$

Chaque grain susceptible de participer à la combustion comprend donc un grand nombre de cristallites : environ 7.600 pour l'exemple ci-dessus.

L.D. LOCH et A.E. AUSTIN (22) ont montré par ailleurs que la diffusion de l'hélium entre les cristallites est très difficile. Nous pouvons donc admettre que vis-à-vis de l'oxygène de l'air, les cristallites sont très étroitement imbriqués, et que la surface B.E.T. est constituée par la juxtaposition de petits éléments de surface appartenant à des cristallites différents.

Le degré d'orientation de ces agglomérats étant toujours faible, la proportion relative de surface prismatique et de surface de plans d'hexagones doit être la même pour la surface B.E.T. totale que pour un cristallite supposé isolé. C'est-à-dire que pour des cylindres dont le diamètre n'atteint pas cinq fois leur hauteur, la surface prismatique représente au moins 30 % de la surface totale.

II - INFLUENCE DE L'ANISOTROPIE DU GRAPHITE SUR SA REACTIVITE.

L'application de la mécanique ondulatoire à l'étude de la structure du graphite et de ses propriétés chimiques (23) (24) montre que chaque plan d'hexagones est une macro-molécule dont seuls les atomes de contour sont réactifs; seule la surface prismatique des cristallites doit donc participer à la réaction.

Proportionnalité entre la vitesse d'oxydation et la surface B.E.T.

Nous avons montré que dans l'intervalle d'avancement de la réaction accessible à l'expérience, la vitesse d'oxydation était très sensiblement proportionnelle à la surface B.E.T. Comme il n'y aurait que la surface prismatique qui serait susceptible de participer effectivement à la réaction (30 % de la surface totale) nous pensons que la

proportionnalité entre la vitesse de combustion et la surface B.E.T. est la manifestation à l'échelle des grains de deux propriétés élémentaires :

- La vitesse de réaction est proportionnelle à l'étendue de la surface prismatique offerte au comburant;
- Dans l'intervalle d'avancement de la réaction expérimentalement accessible, la proportion relative de surface plane et de surface prismatique offerte au comburant reste sensiblement constante.

Prenons le modèle commode de grains sphériques d'un diamètre de 13 000 Å à 20 % d'avancement de la réaction : chacun de ces grains est alors constitué par l'agglomération de 7 600 cristallites; à 80 % d'avancement de la réaction, le diamètre de ces grains sera encore de 8 200 Å et chacun d'eux contiendra encore 1 900 cristallites. Il est statistiquement probable que dans ces conditions la proportion de surface prismatique des cristallites sur la surface externe des grains (surface B.E.T.) sera sensiblement la même à 20 et à 80 % d'avancement de la combustion.

III - MODE DE FIXATION DE L'EAU A LA SURFACE DU GRAPHITE -

A - Données bibliographiques.

Les données bibliographiques concernant la nature de la couche superficielle chimisorbée ("oxydes de surface") sont très abondantes dans le cas particulier des noirs de carbone plus ou moins graphitisés. Les études effectuées sont de deux types :

- soit dégazage fractionné sous vide poussé au cours d'une montée en température progressive, suivi de l'analyse des différentes fractions recueillies.

- soit analyse "in situ", à température ambiante, des groupements organiques fonctionnels.

Les travaux de R.B. ANDERSON et de P. H. EMMETT (25) sont du premier type; ces auteurs dégazent différents noirs sous un vide de 10^{-5} mm de mercure et isolent quatre fractions dégagées dans des intervalles de température compris respectivement entre 0 et 300, 300 et 600, 600 et 900, 900 et 1 200°C. Le départ de vapeur d'eau a lieu dès

la température ambiante pour ne cesser que vers 900°C alors que le départ d'hydrogène ne commence que vers 600°C pour devenir très important au-dessus de 900°C.

Ces résultats mettent bien en évidence la remarquable stabilité, sous des pressions très faibles, des complexes de surface carbone-oxygène-hydrogène. Ces conditions de température et de pression ne sont pas très différentes des nôtres où les pressions partielles de vapeur d'eau sont supérieures à 10^{-4} mm de mercure et les températures de combustion comprises entre 550 et 750°C.

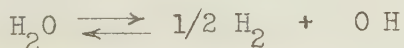
Les méthodes expérimentales du deuxième type, analyse chimique quantitative des fonctions organiques, absorption dans l'infrarouge, polarographie, ont permis d'autre part de préciser la nature des groupements entre le substrat de carbone et les atomes d'hydrogène présents en surface à la température ambiante. Différents auteurs (26) (27) ont pu mettre en évidence certains types de groupements, principalement des groupements $C=O$ et $C-OH$.

Bien que les conditions expérimentales de ces différents travaux ne soient pas toujours directement comparables aux nôtres, nous en dégagerons, en vue de l'interprétation de nos propres résultats, les faits suivants :

- les complexes de surface carbone-oxygène-hydrogène, ne sont entièrement détruits qu'à des températures très supérieures à celles utilisées pour nos combustions;

- la fixation d'hydrogène semble pouvoir s'effectuer par l'intermédiaire d'atomes d'oxygène, suivant des liaisons $C-OH$, donc sur des carbones susceptibles de participer à la combustion; une telle fixation d'hydrogène ne pourrait entraîner qu'une diminution de la vitesse d'oxydation.

Du point de vue du mécanisme de l'inhibition, on peut se demander si l'eau s'adsorbe directement ou par l'intermédiaire de ses produits de dissociation thermique. La réaction de dissociation la plus favorisée à ces températures :



semble particulièrement apte à donner lieu à la formation de ces groupements $C-OH$.

La connaissance (28) de la constante de dissociation de cette réaction et du nombre de chocs possibles entre les produits de dissociation et le graphite, montre que, dans nos conditions expérimentales, une fraction seulement des molécules d'eau pourrait à 671°C se chimisorber suivant ce mécanisme au cours de la traversée du lit de graphite. Le rapport d'inhibition, variable avec la fraction molaire d'eau dans l'air comburant, devrait, dans ce cas, dépendre de la valeur de la constante de dissociation, c'est-à-dire de la température. Or, l'expérience montre que le rapport d'inhibition par l'eau est sensiblement le même à 590°C qu'à 671°C.

L'inhibition doit donc résulter de la chimisorption directe de la molécule d'eau sans dissociation préalable en phase gazeuse.

B - Etude quantitative du mécanisme de l'inhibition par la vapeur d'eau.

1 - Données expérimentales

Nous nous proposons d'estimer par l'examen détaillé d'une inhibition transitoire, les ordres de grandeur de la quantité d'eau chimisorbée sur le graphite et de l'étendue de la zone d'influence d'une molécule d'eau chimisorbée.

Données numériques relatives à l'expérience considérée :
Graphite N.C. 30-60 ASTM.
Prise d'essai 0,5 gramme.
Température de combustion 671°C.
Degré d'avancement de la réaction au moment de l'inhibition 20 %.
Surface B.E.T. correspondante : 1 mètre carré, soit 2 m²/g.
Débit d'air comburant 120 CC/min.
Fraction molaire de vapeur d'eau dans l'air au moment de l'inhibition : cinq millionièmes.

Sachant que chaque atome de carbone des plans d'hexagones correspond à une surface de 2,6 Å² et que chaque atome de la surface prismatique correspond à 4,75 Å², la surface B.E.T. de cet échantillon présente au moins 30 % de surface prismatique, c'est-à-dire :
0,30 m² de surface prismatique soit 6,310¹⁸ atomes de carbone réactifs;
0,70 m² de surface de plans d'hexagones soit 2,710¹⁸ atomes de carbone inactifs.

Ces évaluations, quoique grossières, sont en bon accord avec

les résultats expérimentaux de L. BONNETAIN (3): cet auteur a montré qu'à tout instant les carbones réactifs, au cours de combustions sous pression atmosphérique représentent au moins la dixième partie des atomes de carbone superficiels.

La figure 24 est une reproduction précise de l'enregistrement des variations de la vitesse globale de gazéification au cours de l'inhibition temporaire dont les conditions expérimentales sont énumérées ci-dessus.

2 - Temps de réponse

La transition de vitesse au cours du passage du régime propre au régime inhibé est beaucoup plus rapide que celle qui correspond au retour du régime propre. Nous désignerons conventionnellement par temps de réponse le laps de temps pendant lequel s'effectue 95 % de la variation totale de vitesse.

Le temps de réponse apparent lors de l'inhibition est de 6 minutes, alors que celui correspondant au retour du régime propre est de 31 minutes. Des expériences à blanc ont montré que la fuite n'atteint 95 % de son débit stationnaire qu'une minute après la mise en surpression, et que toute discontinuité de concentration dans les gaz à analyser se trouve étalée à l'enregistrement sur un intervalle de l'ordre de la minute également. Le temps de réponse lors de l'inhibition peut donc être estimé à 4 minutes alors que le retour au régime propre est d'environ 30 minutes.

3 - Etude quantitative

L'introduction de vapeur d'eau a duré vingt minutes ce qui correspond au passage de 3×10^{17} molécules d'eau au travers de la couche de graphite; le passage de ces 3×10^{17} molécules d'eau a empêché la réaction d'un certain nombre d'atomes de carbone, nombre qu'il est possible d'évaluer par la mesure de la surface hachurée (fig. 24). L'intégration graphique montre que la présence dans ces conditions, de 3×10^{17} molécules d'eau dans l'air comburant a empêché l'oxydation de $5,5 \times 10^{20}$ atomes de carbone.

Au cours de la traversée de la couche de graphite chaque molécule d'eau a donc empêché la réaction de 1 700 atomes de carbone.

Cette façon de chiffrer l'influence de l'eau présente l'inconvénient de donner un résultat très variable avec la température de combustion : la vitesse de combustion dépend essentiellement de la température alors que le rapport d'inhibition en dépend très peu. Au cours de la traversée de la couche de graphite chaque molécule d'eau empêche la réaction d'un nombre d'atomes de carbone d'autant plus grand que la température de combustion est plus élevée.

Le rapport d'inhibition par l'eau et le laps de temps nécessaire à l'établissement du régime inhibé, variant très peu avec la température de combustion, l'étude quantitative de la période transitoire va nous permettre d'évaluer, indépendamment de la température, l'influence de chaque molécule d'eau chimisorbée.

Pendant les quatre minutes de transition d'un régime à l'autre la fuite a débité $2,4 \cdot 10^{-3}$ cc (T.P.N.) de vapeur d'eau soit $6,4 \cdot 10^{16}$ molécules d'eau. Au moment où l'inhibition atteint sa valeur stationnaire, si toute l'eau débitée par la fuite parvient jusqu'au carbone (pas d'adsorption sur le verre ou la silice) et si toute l'eau parvenant jusqu'au carbone s'y trouve chimisorbée, il ne peut se trouver au maximum que $6,4 \cdot 10^{16}$ molécules d'eau sorbées :

pour (en tenant compte des densités différentes des plans d'hexagones et de la surface prismatique) $33 \cdot 10^{18}$ atomes de carbone superficiels,

dont au moins $6,3 \cdot 10^{18}$ sont des atomes de carbone réactifs.

Le rapport d'inhibition étant de 1,74, tout se passe comme si le nombre des atomes de carbone réactifs était passé de $6,3 \cdot 10^{18}$ à $3,6 \cdot 10^{18}$.

Il suffit donc de $6,4 \cdot 10^{16}$ molécules d'eau chimisorbées, soit une molécule d'eau pour 500 atomes de C superficiels et peut être même beaucoup moins pour diminuer la vitesse de combustion dans la même proportion que s'il y avait inhibition totale de $2,7 \cdot 10^{18}$ atomes de carbone réactifs.

Chaque molécule d'eau chimisorbée à la surface du graphite diminue la réactivité d'un grand nombre d'atomes de carbone, l'effet moyen étant équivalent, à tout instant, à l'inhibition totale de quelques dizaines d'atomes de carbone réactifs.

C - Modèle proposé

Les notions de liaisons bien définies entre un atome de carbone et un atome ou un radical chimisorbé, telles que nous les avons rapportées au cours du paragraphe "Données bibliographiques", doivent être abandonnées au profit de notions plus larges permettant de rendre compte de l'action à distance de chaque molécule d'eau présente à la surface du graphite.

Th. VOLKENSTEIN (29), dans son article : "Sur les différents types de liaison lors de l'adsorption sur les semi-conducteurs", insiste sur le fait que la chimisorption unit un atome ou un radical d'une part et le cristal tout entier d'autre part; la contribution de chaque atome du cristal à cette liaison étant d'autant plus faible qu'il est plus éloigné du centre d'adsorption.

Dans le cas particulier du graphite, où les liaisons électroniques ont lieu entre les atomes d'un même plan d'hexagones, il est peu probable que la perturbation se transmette d'un feuillet à l'autre, de sorte que les carbones inhibés doivent être essentiellement des atomes contigus du contour d'un même feuillet.

Le long du contour d'un feuillet de graphite, l'inhibition affecterait donc de moins en moins les carbones réactifs, à mesure de leur éloignement du centre de l'adsorption, l'effet moyen étant de même que l'inhibition totale de quelques dizaines d'atomes de carbone réactifs.

Par comparaison de deux séries de combustion, les unes effectuées en atmosphère pure, les autres en atmosphère impure, il a été établi (p.55) que le développement de la surface du graphite A.F.C. 4 était plus importante en atmosphère impure. Nous avons pu montrer (p.56) que bien que la quasi totalité (6) (7) de la surface B.E.T. soit dans ces conditions expérimentales accessible à l'oxygène comburant une petite fraction de cette surface, correspondant aux pores les plus longs et les plus fins, se trouve, pendant la première partie de la combustion, en "régime rapide". Cette fraction de la surface correspond à un rayon de combure moyen très petit et joue donc un rôle important dans l'augmentation de surface par corrosion (p.27). La surface maximum atteinte dépend donc de la vitesse de gazéification par unité de surface

et augmente quand cette vitesse diminue soit par abaissement de la température de combustion soit par inhibition. Il est apparu toutefois que la surface maximum atteinte en régime inhibé est, à vitesse spécifique de combustion égale, légèrement supérieure à celle atteinte en régime propre.

Cette corrosion supplémentaire doit donc être liée au mécanisme même de l'inhibition.

En atmosphère pure et en faisant abstraction de la présence éventuelle de défauts de structure, les différents plans d'hexagones d'un même cristallite doivent participer à la réaction simultanément de façon que la surface prismatique du cristallite reste une surface régulière. En effet si un élément de contour d'un certain feuillet se trouvait "en retard" de combustion par rapport aux feuillets inférieur et supérieur, les liaisons de VAN DER WAALS seraient supprimées pour les atomes de cet élément de contour et leur réactivité pourrait s'en trouver tant soit peu accrue.

En régime inhibé, la chimisorption d'une molécule d'eau sur un certain élément de contour aura tendance à entraîner localement un retard à la combustion de cet élément par rapport à ses voisins inférieur et supérieur. La libération des liaisons de VAN DER WAALS pour cet élément de plan d'hexagones sera tout à fait négligeable par rapport aux liaisons de l'inhibiteur qui sont de véritables liaisons chimiques et l'inhibition sur ce contour pourra se maintenir un certain temps.

D'après cette interprétation, l'accroissement de la surface B.E.T. pourrait ainsi résulter de l'apparition d'un grand nombre de petits éléments de plan d'hexagones faisant saillie sur la surface prismatique.

C O N C L U S I O N S

C O N C L U S I O N S

Le but poursuivi au cours de ce travail était de déterminer dans quelle mesure la pureté du comburant pouvait intervenir sur la cinétique d'oxydation du graphite.

Nous avons constaté que, dans le cas d'une circulation de gaz sous pression atmosphérique, l'efficacité réelle des dispositifs de purification, tels qu'ils sont habituellement réalisés au laboratoire, est très inférieure à leur efficacité théorique. Il était donc nécessaire de concevoir une méthode de purification dont le pouvoir théorique soit très élevé et de la réaliser de façon que son efficacité réelle soit très proche de ce pouvoir théorique.

La méthode que nous avons utilisée revient à oxyder intégralement toutes les impuretés atmosphériques (hydrogène, hydrocarbures, oxyde de carbone...) et à arrêter les produits de cette oxydation (eau, gaz carbonique...) d'abord par des absorbants chimiques, puis par condensation dans des pièges à la température de l'oxygène liquide. Ces opérations sont effectuées par étapes successives de façon à éviter la saturation des absorbants les plus actifs; les pièges, de grandes dimensions, présentent une efficacité réelle très élevée.

Au prix de précautions expérimentales très rigoureuses, (appareillage entièrement en verrerie soudée, dégazage du premier piège à chaud sous courant d'air purifié et refroidissement, puis dégazage du deuxième piège en aval et refroidissement, enfin dégazage à chaud de l'ensemble de la verrerie), nous obtenons un comburant que nous considérons, faute de moyens d'analyse suffisamment sensibles, comme parfaitement pur et qui, en tous cas, est parfaitement reproductible ainsi que le montrent ses effets sur la combustion. Les irréproductibilités souvent constatées au cours des études cinétiques sur l'oxydation du graphite, s'en trouvent diminuées d'autant.

Dans ces conditions de pureté, on constate en particulier que les graphites artificiels très purs, dont nous avons pu préciser la texture et l'évolution de la texture au cours de la combustion, présentent une vitesse d'oxydation très sensiblement proportionnelle à la

surface B.E.T. Il apparaît encore toutefois une diminution du rapport CO/CO_2 au cours de la combustion de ces graphites; nous pensons que les très faibles taux de cendres présents même dans les graphites destinés à la spectrographie d'émission, sont encore suffisants (du fait de l'accumulation progressive des cendres sur la surface réactive) pour entraîner une oxydation catalytique secondaire de l'oxyde de carbone.

Des traces infimes de composés hydrogénés (hydrogène, méthane, hydrocarbures lourds et surtout vapeur d'eau) introduites de façon contrôlée dans l'air comburant après la purification entraînent immédiatement une inhibition de la combustion : l'eau, en quantités telles que quelques millièmes seulement de la surface B.E.T. puissent être couverts, diminue de moitié la vitesse de réaction vis-à-vis de l'oxygène. Il serait intéressant de reprendre, dans des conditions rigoureuses de pureté, certaines déterminations (comme l'ordre de la réaction vis-à-vis de l'oxygène) qui risquent d'être faussées par ces phénomènes d'inhibition.

Le fait même que ces inhibiteurs présentent une action importante pour des concentrations très faibles sur la surface du graphite, nous a permis de préciser dans une certaine mesure la nature des liaisons qui unissent les atomes de la couche chimisorbée (oxydes de surface) au cristal de graphite : la notion habituelle de valence, entre un certain atome adsorbé et un certain atome de carbone, ne permet pas de rendre compte de ces phénomènes d'inhibition, où une seule molécule d'eau absorbée diminue la réactivité de tout un ensemble d'atomes de carbone superficiels réactifs. Il est nécessaire d'introduire, comme pour la chimisorption sur les semi-conducteurs, l'idée de liaison répartie entre chaque atome sorbé d'une part et tous les atomes du cristal d'autre part; la perturbation apportée diminue en fait avec la distance créant ainsi une zone d'influence aux contours flous qui dans le cas de l'adsorption de l'eau est une plage d'inhibition de la combustion.

REFERENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- 1 - X. DUVAL
J. Chim. Phys. 47 (1950) 339
C.R. 234 (1952) 208
Thèse Nancy (1954)
Ann. Chimie 10 903 (1955)

- 2 - F. BOULANGIER
Thèse Nancy (1956)

F. BOULANGIER, X. DUVAL et M. LETORT
Third Conference on Carbon. Buffalo, (1957)

- 3 - L. BONNETAIN
Thèse Nancy (1958)

- 4 - G. BLYHOLDER et H. EYRING
J. of Phys. Chem. 61 (1957) 682

- 5 - R. MAGRONE et M. LETORT
Chem. Eng. Science 2 (1953) 233

- 6 - E. WICKE et K. HEDDEN
Zeit. für Elekt. (1953) p. 636

- 7 - J. SERPINET
Thèse Nancy (1956)

- 8 - PASCAL
Traité de Chimie Minérale - Tome 1 - p. 72
Masson - Paris

- 9 - A.A. MORTON
Laboratory Technique in Organic Chemistry - Mc GRAW. HILL
(New York) (1938)

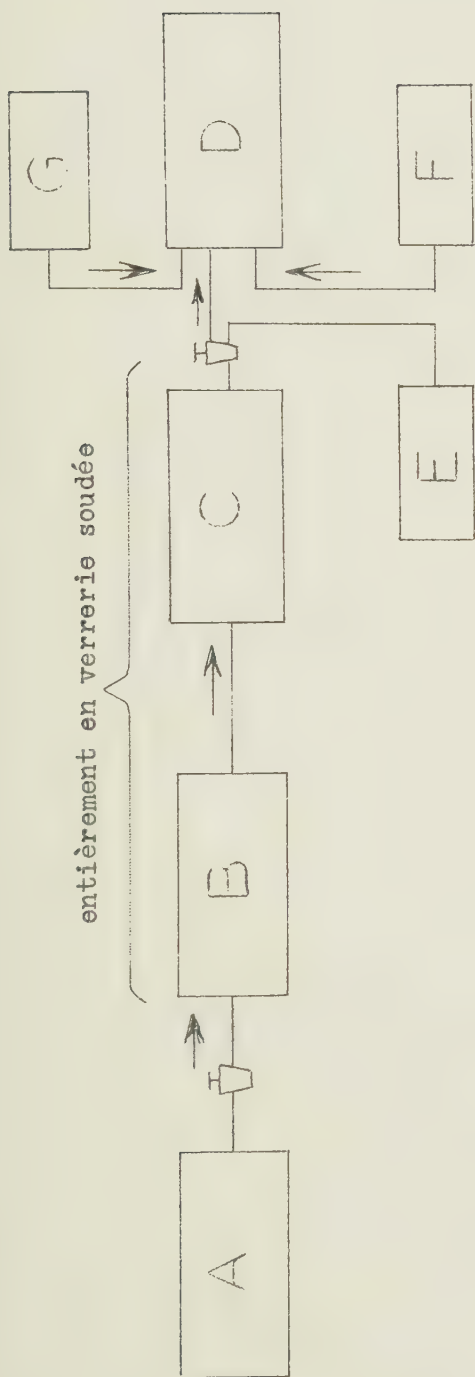
- 10 - SERFASS, SHERMER, STEINHARDT
Anal. Chem. (1950) 22 N° 4 p. 618

- 11 - H. GUERIN
Traité de Manipulation et d'analyse des gaz
Masson - Paris (1952)

- 12 - S. BRUNAUER, P.H. EMMETT, E. TELLER
J. Am. Chem. Soc. 60 (1938) p. 309

- 13 - H.K. LIVINGSTONE
J. of Colloid Science (1949) p. 447
- 14 - R. MAGRONE
Thèse Nancy (1954)
- 15 - THIELE
Ind. Eng. Chem. 31 (1939) 916
A. WHEELER
Advances in Catalysis vol. III New York (1951) p. 249-325
- 16 - K. HEDDEN
Thèse, Göttingen (1954)
- 17 - E. WICKE
Institut Français des Combustibles et de l'Energie (1957)
- 18 - A.D. WALSH
Trans. Far. Soc. (1946) 42 p. 788
- 19 - J.P. HOWE
J. Am. Ceram. Soc. 35 (1952) 275
- 20 - J.T. NEUBERT, J. ROYAL, A.R. Van DYKEN
Argonne National Laboratory - The Structure and Properties
of artificial and natural Graphite. University of Chicago
(1956)
- 21 - J.C. BOWMAN
Imperfections in the graphite Structure -
Proceeding of the first and second conferences on carbon -
Buffalo (N.Y.) (1956)
- 22 - L.D. LOCH and A.E. AUSTIN
Fine Pore Structure - Crystallite Size - Relationships in
Carbons.
Proceeding of the first and second conferences on carbon -
Buffalo (N.Y.) (1956)
- 23 - J. BARRIOL et J. METZGER
J. Chim. Phys. 47 (1950) 432
- 24 - BUSSO, CHALVET, DAUDEL, SANDORFY, VROELANT
J. Chim. Phys. 47 (1950) 525

- 25 - R.B. ANDERSON, P.H. EMMETT
J. Phys. Chem. 56 (1952) 753
- 26 - J.V. HALLUM, H.V. DRUSHEL
J. Phys. Chem. 62 (1958) 110
- 27 - V.A. GARTEN, D.E. WEISS, J.B. WILLIS
Australian J. Chem. 10 (1957) 295
- 28 - Taschenbuch für Chemiker und Physiker - Springer-Verlag (1949)
- 29 - Th. WOLKENSTEIN
J. Chem. Phys. 54 (1957) 175



Ensembles principaux
(d'amont en aval)

A. Purification primaire

B. Purification ultime

C. Dispositifs d'introduction de
gaz étrangers et combustion

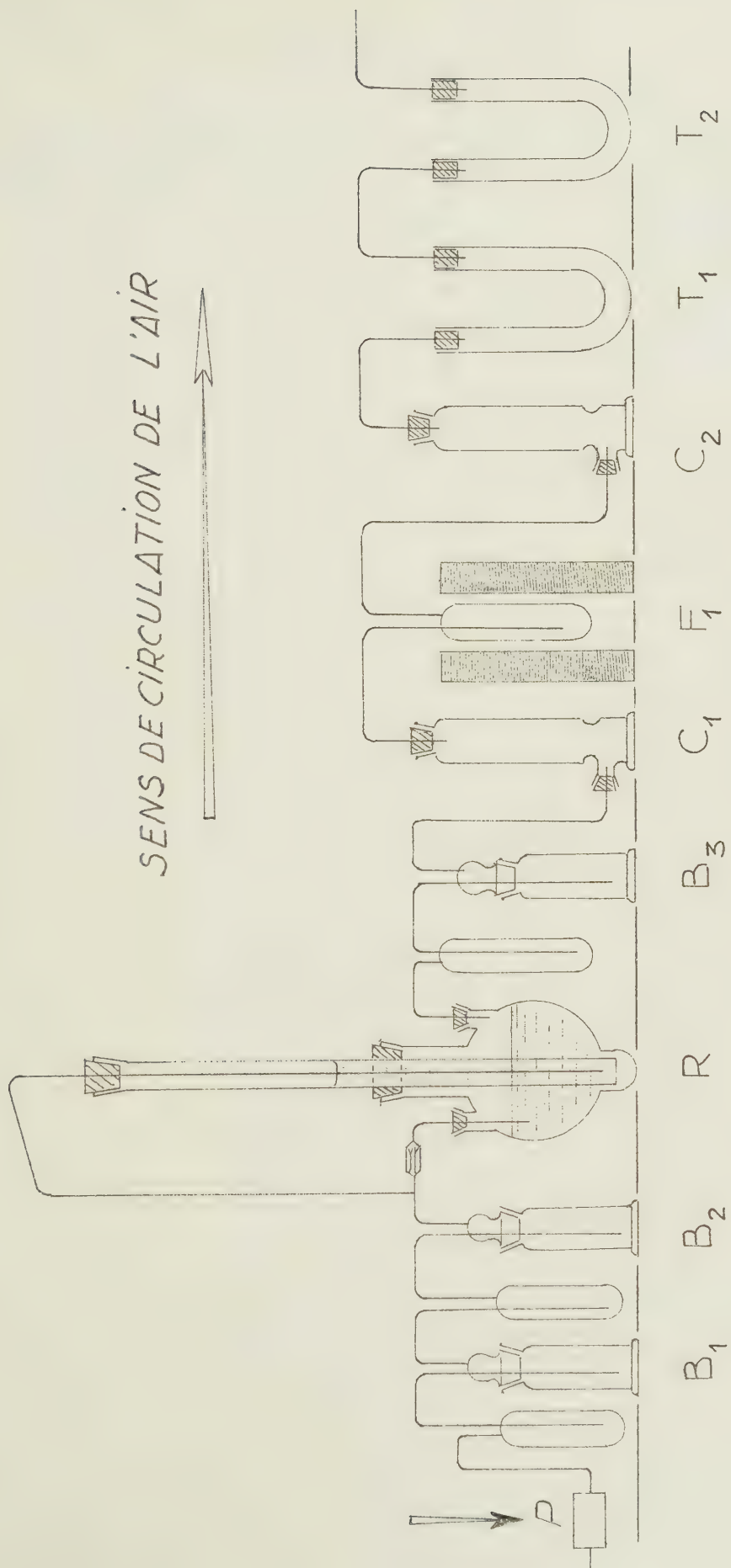
D. Analyse des gaz

Ensembles auxiliaires

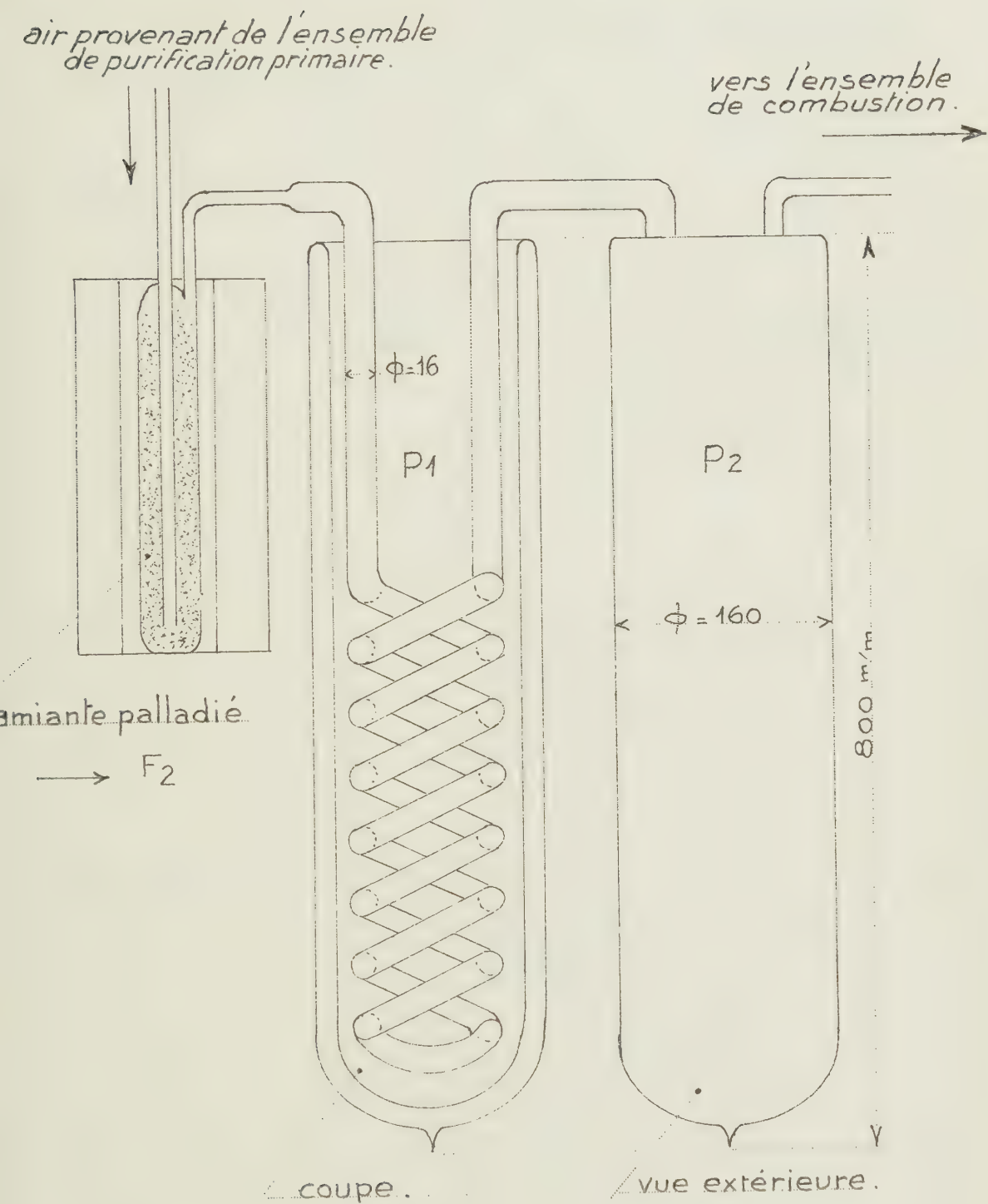
E. Installation de vide permettant
l'évacuation de B et C

F. Générateur d'air sans CO ni CO₂
(contrôle des analyseurs)

G. Appareil d'étalonnage des
analyseurs de gaz



A — ENSEMBLE DE PURIFICATION PRIMAIRE DE L'AIR COMBURANT.



ENSEMBLE DE PURIFICATION ULTIME

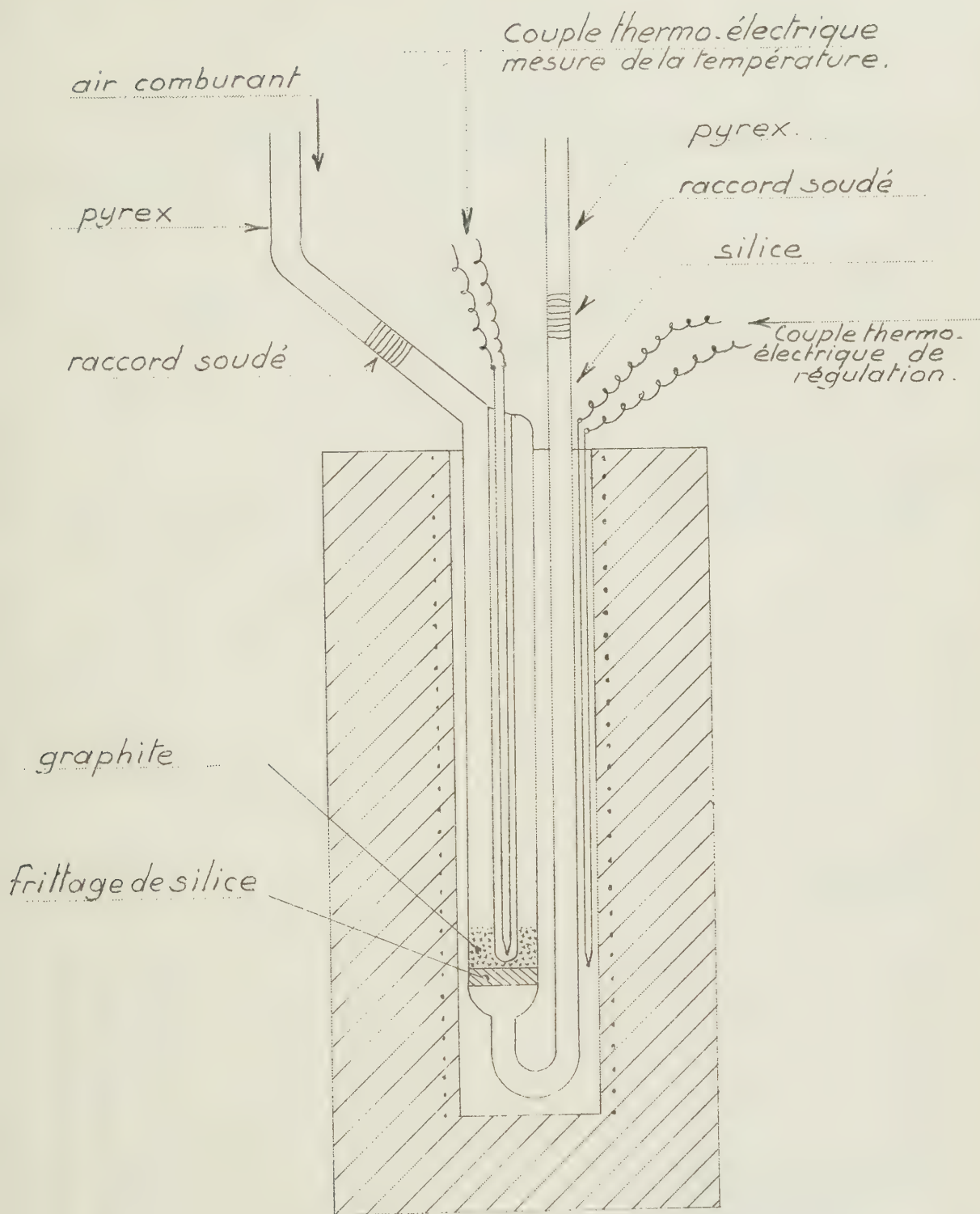


Fig: 4

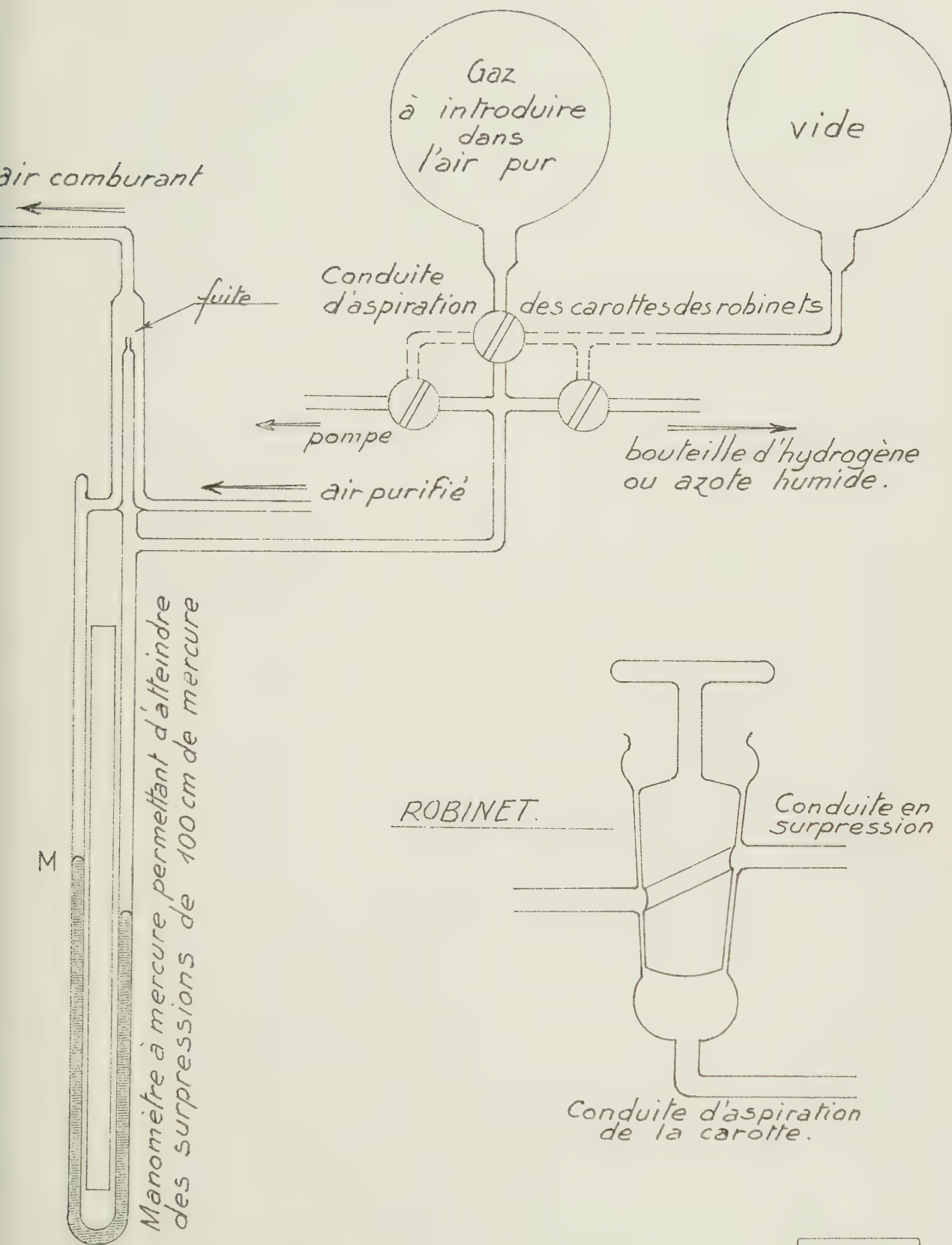


Fig: 5

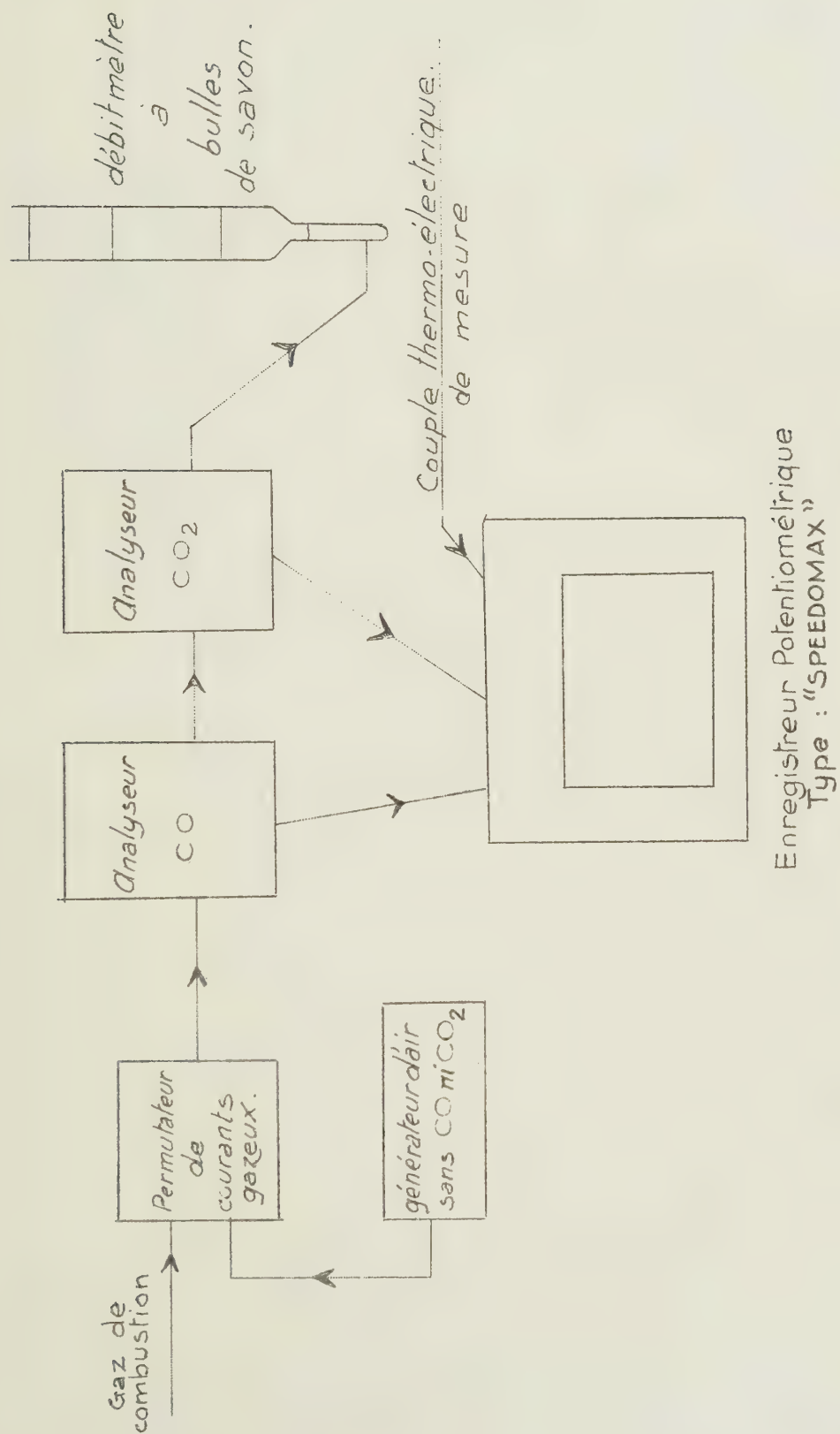


Fig:6

D-ENSEMBLE D'ANALYSE DES GAZ

A.F.C 4. 20.30 A.S.T.M.
 $t = 619^{\circ}\text{C.}$

VITESSE DE GAZEIFICATION
EN FONCTION DU TEMPS

(Prises d'essai: 500mg)

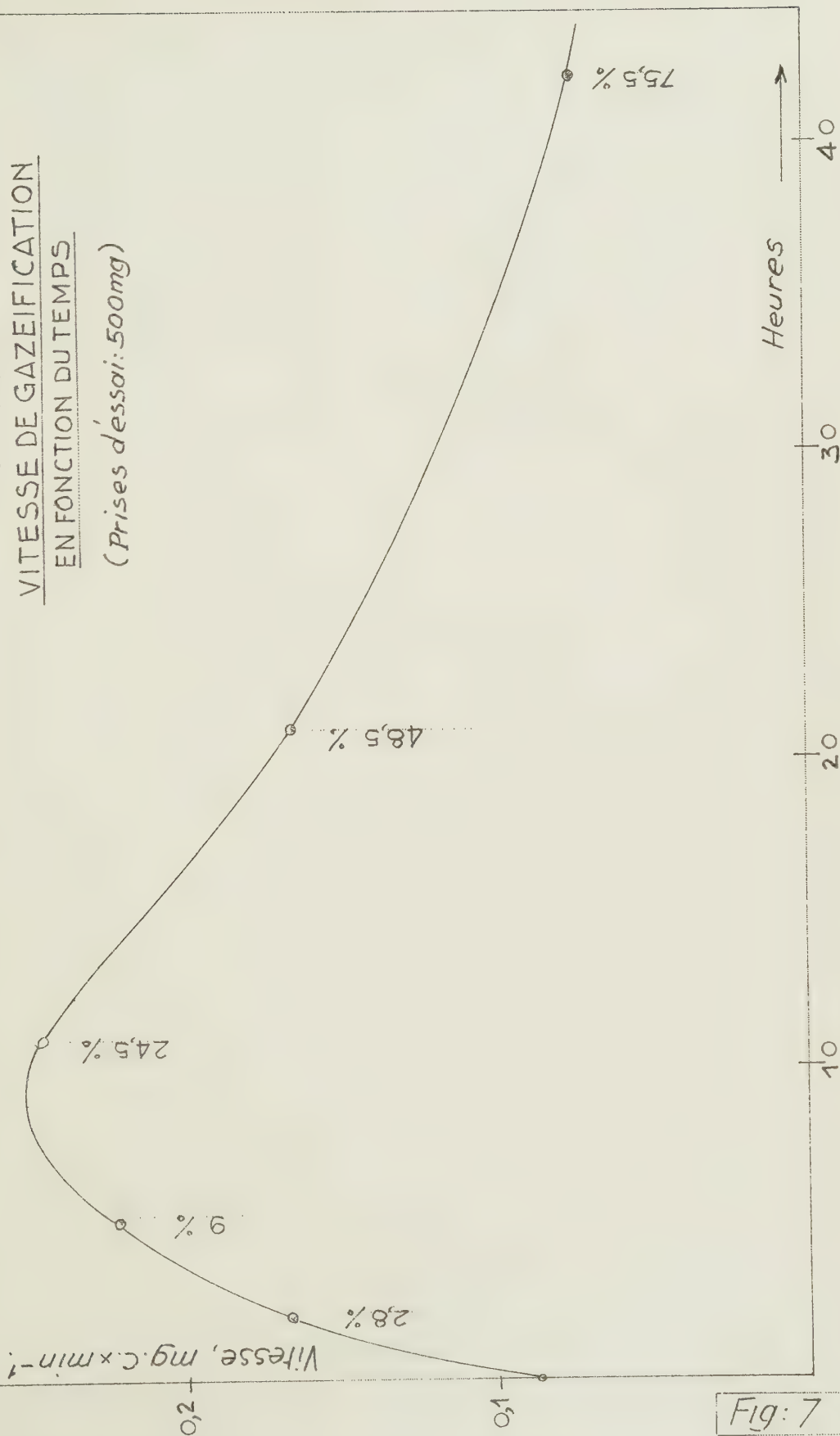


Fig: 7

AFC4 . 20.30 . A.S.T.M.

$t = 619^{\circ}\text{C}$

SURFACE EN FONCTION DU TEMPS

(Prises d'essai: 500 mg)

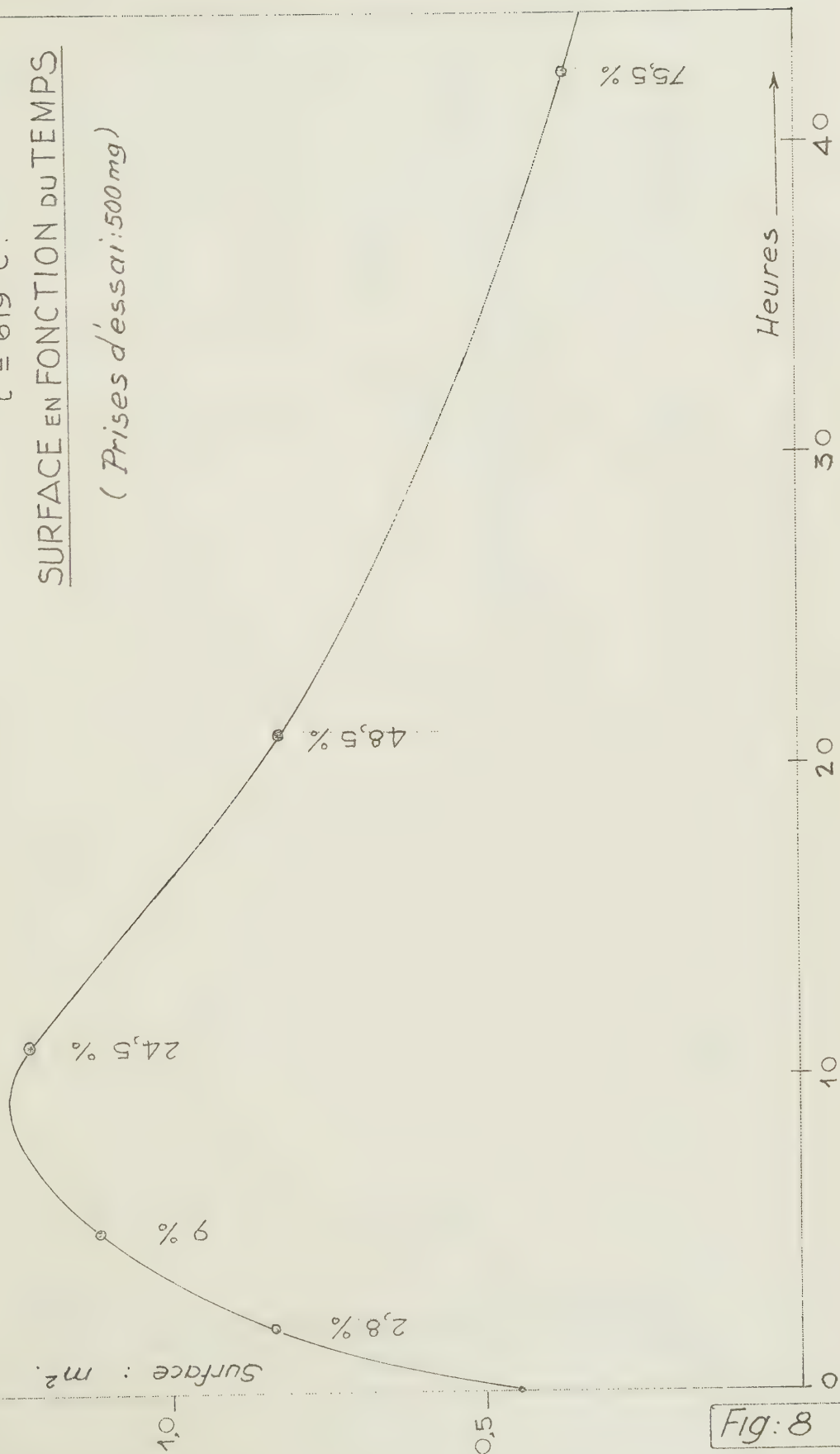


Fig: 8

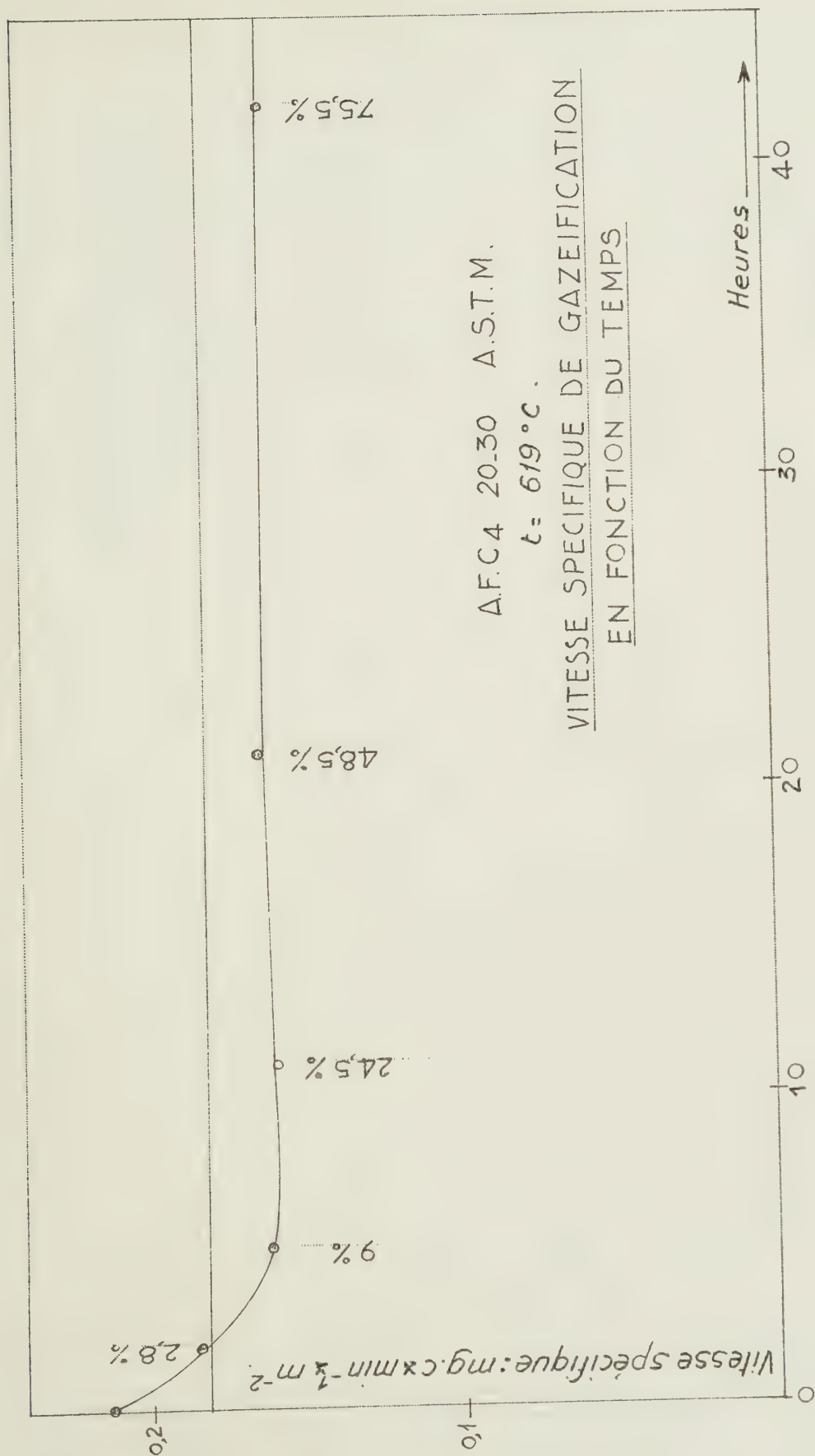


Fig: 9

A.F. C4 20-30 A.S.T.M.

$t = 619^{\circ}\text{C}$

VITESSE DE VARIATION DE
LA SURFACE EN FONCTION

DU TEMPS

(prises d'essai : 500mg)

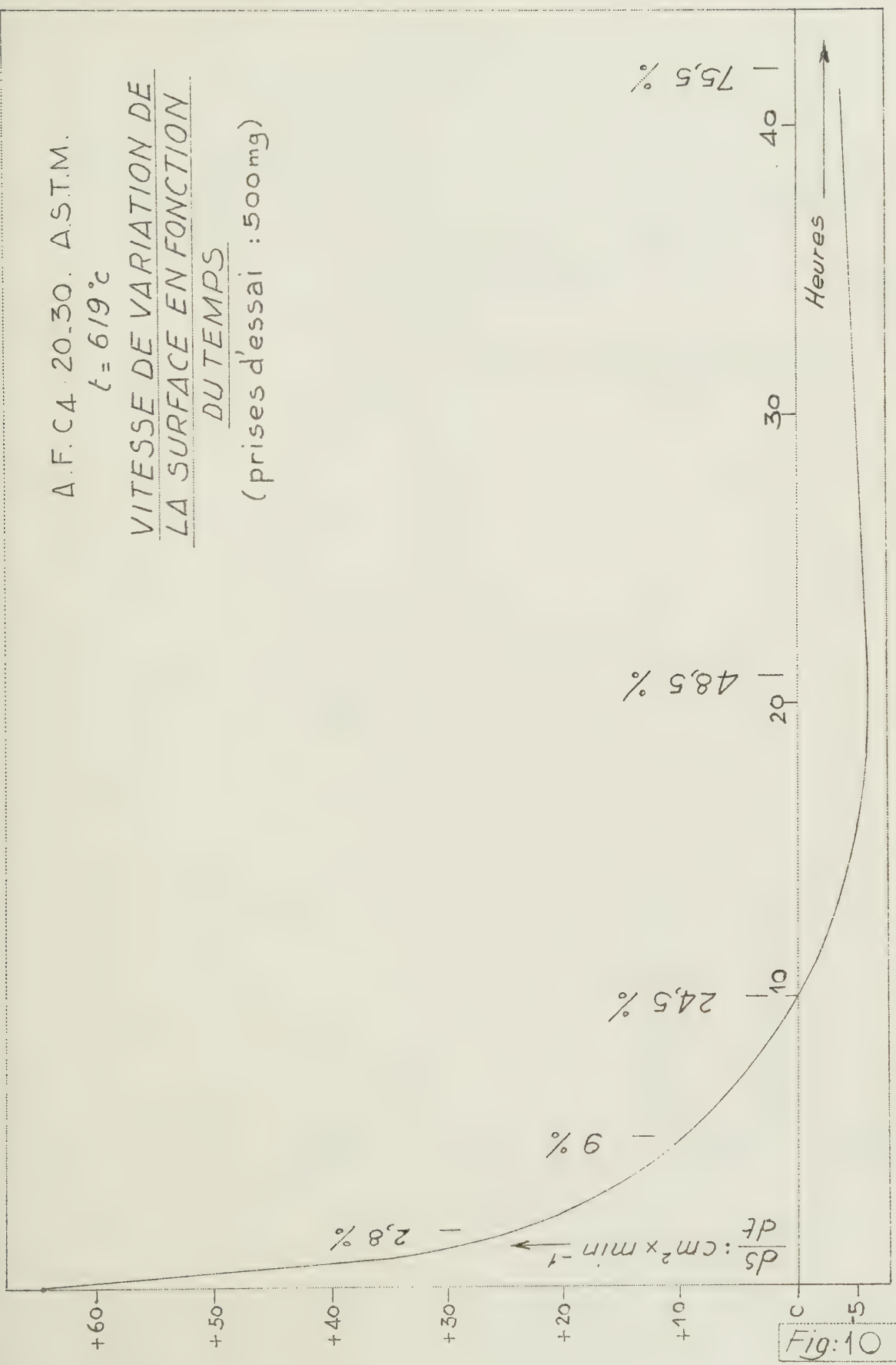
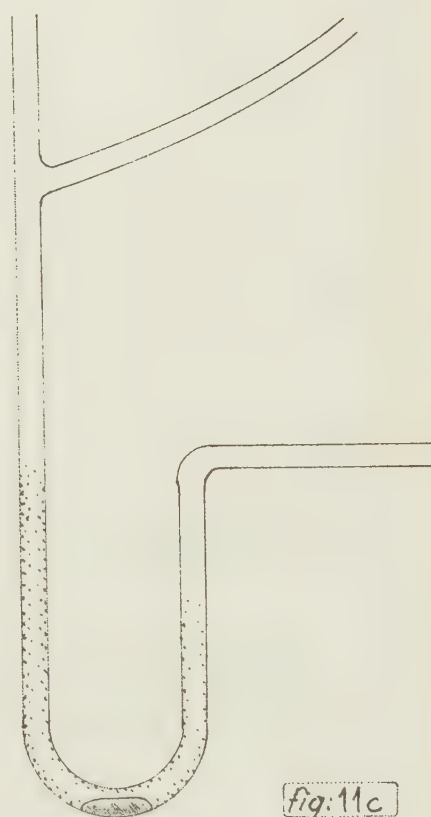
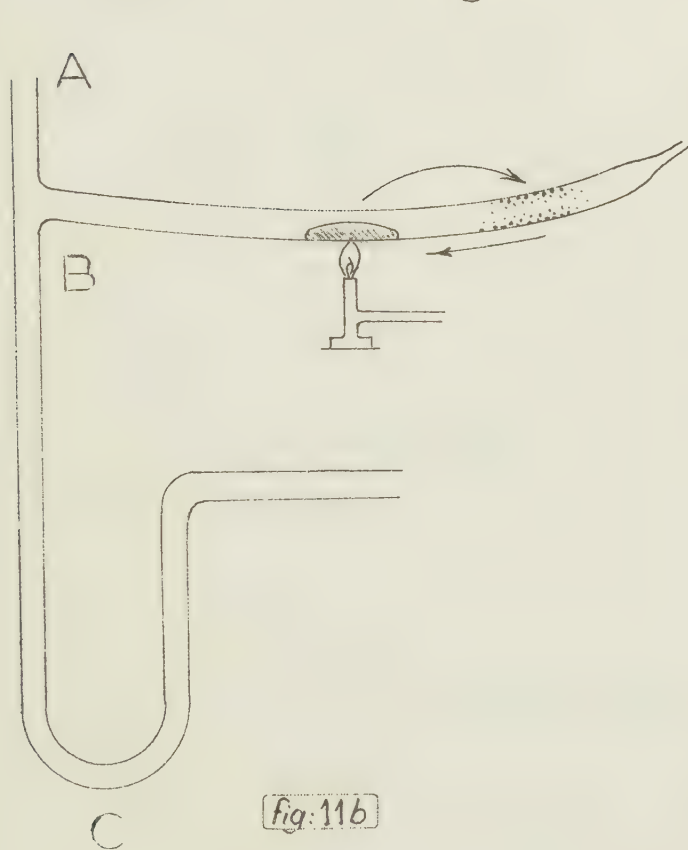
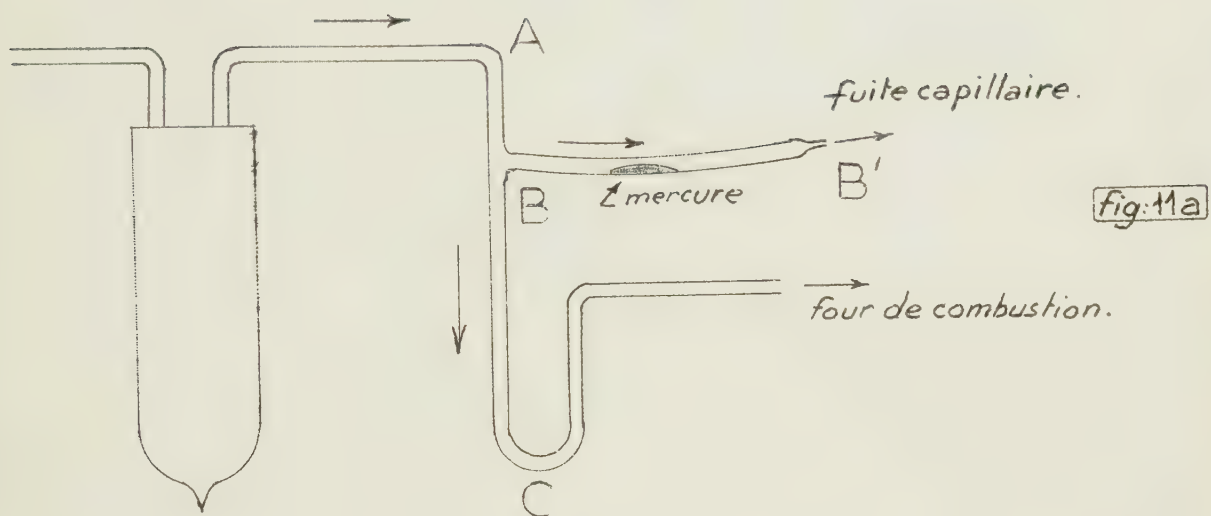
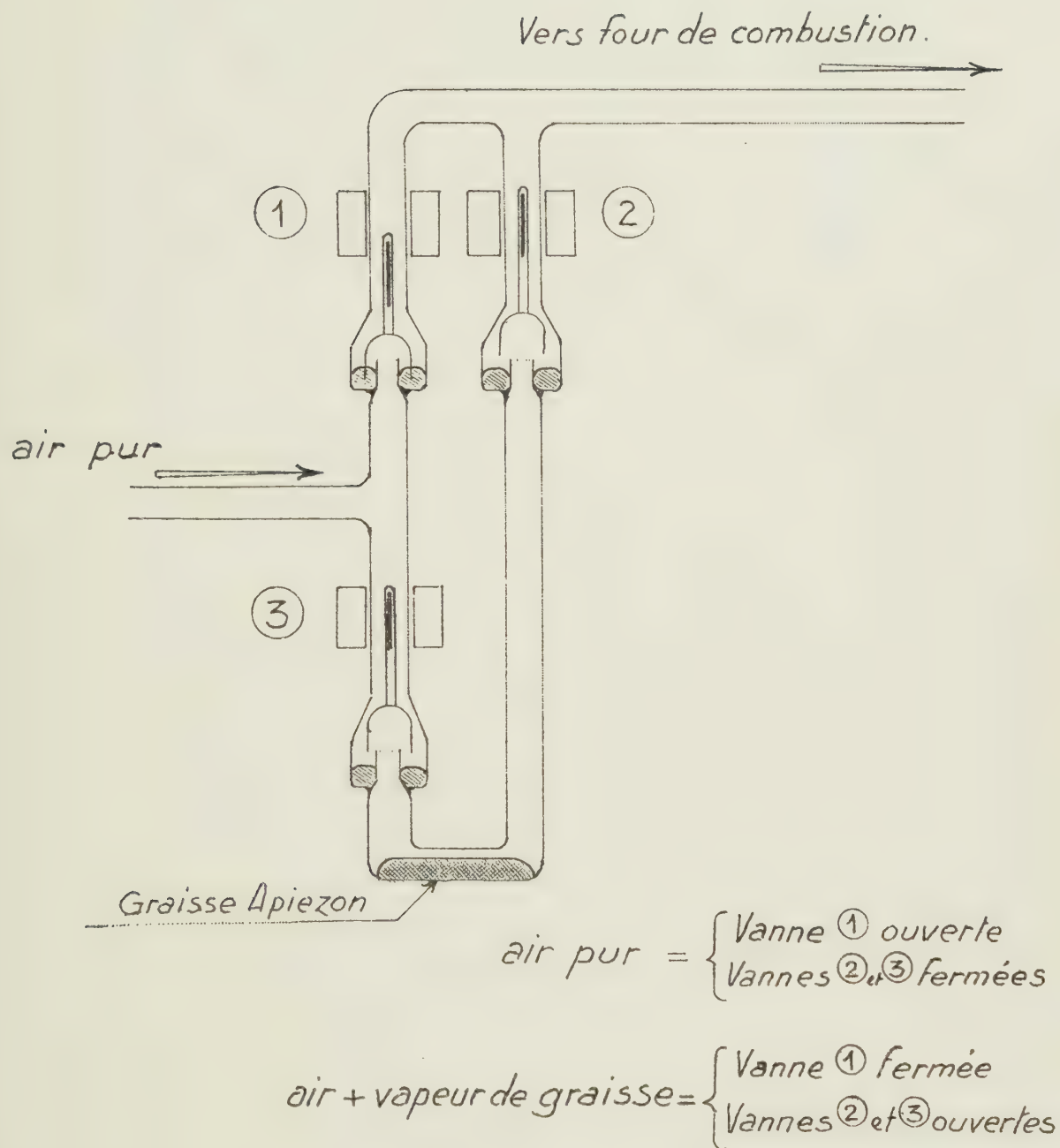


Fig:10





DISPOSITIF D'INTRODUCTION
DE VAPEUR DE GRAISSE

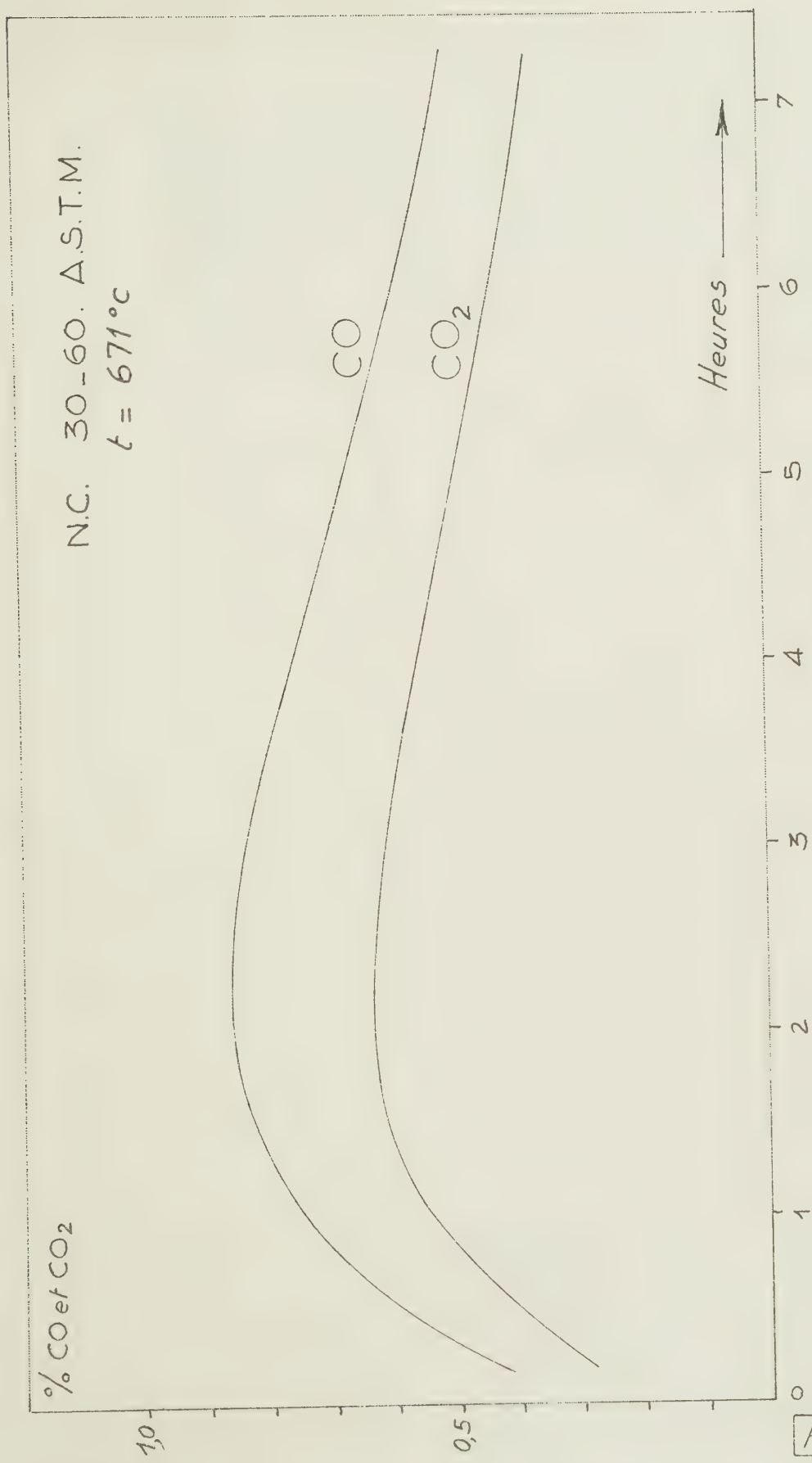


Fig:13

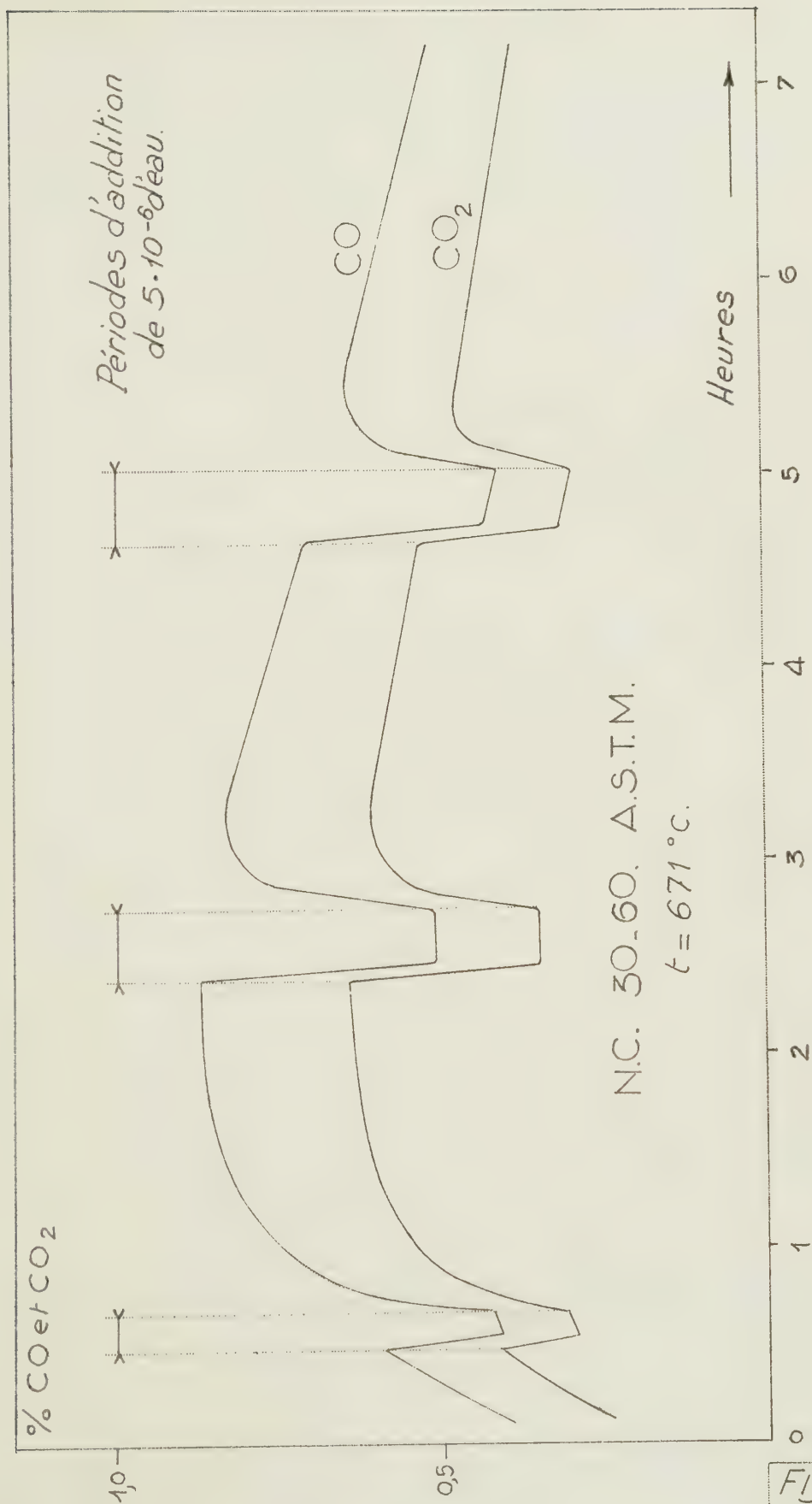
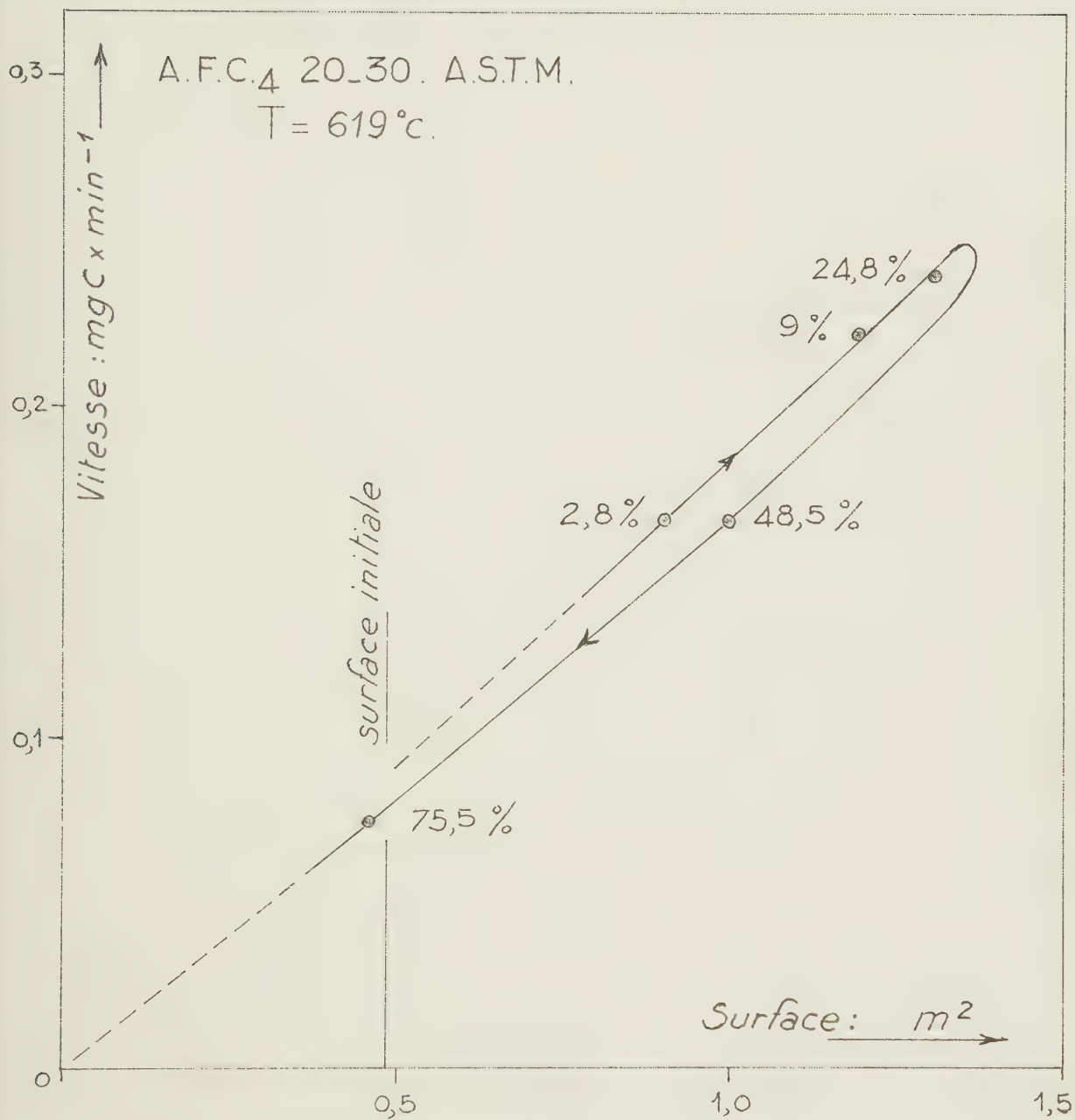
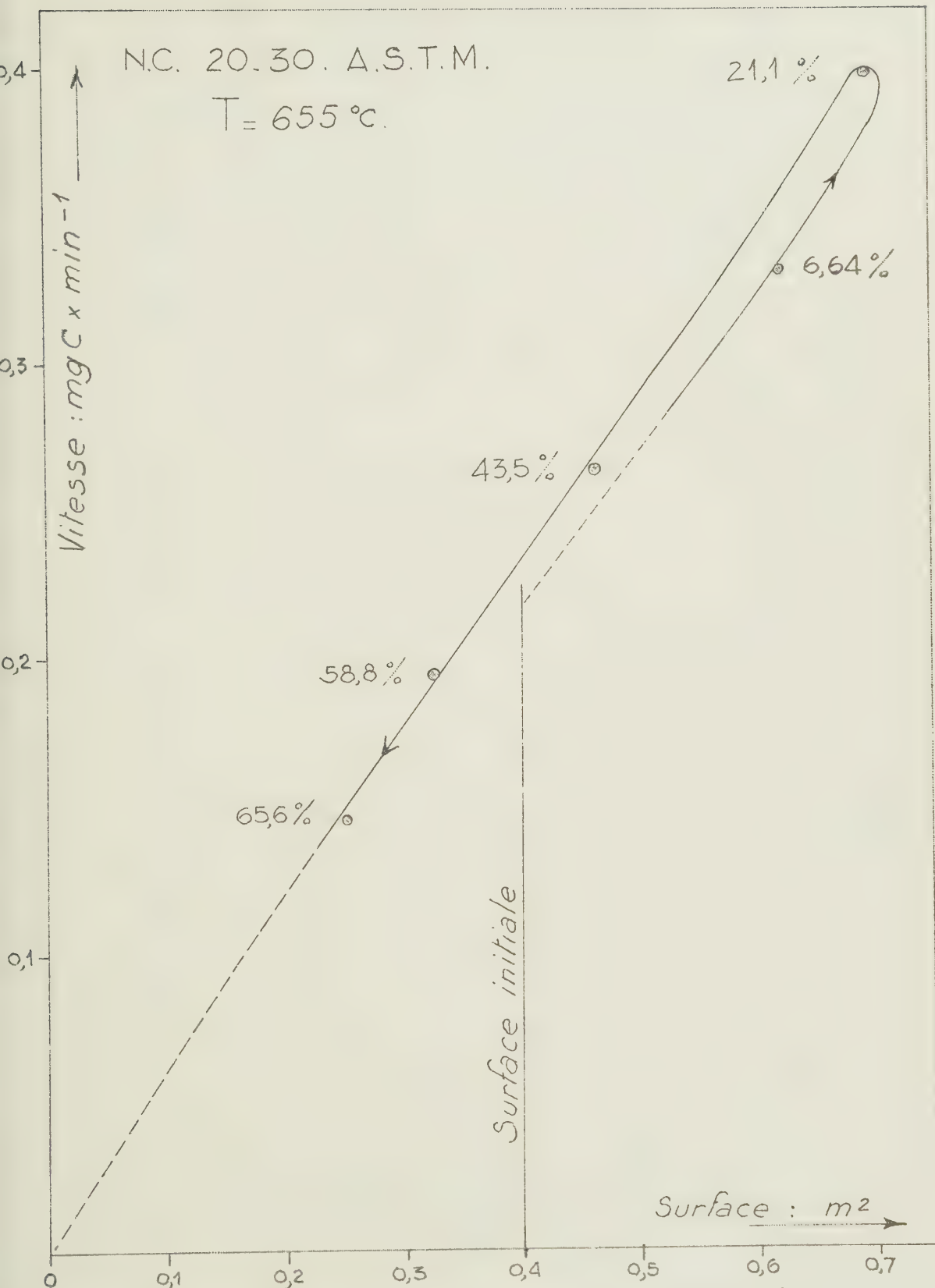


Fig:14

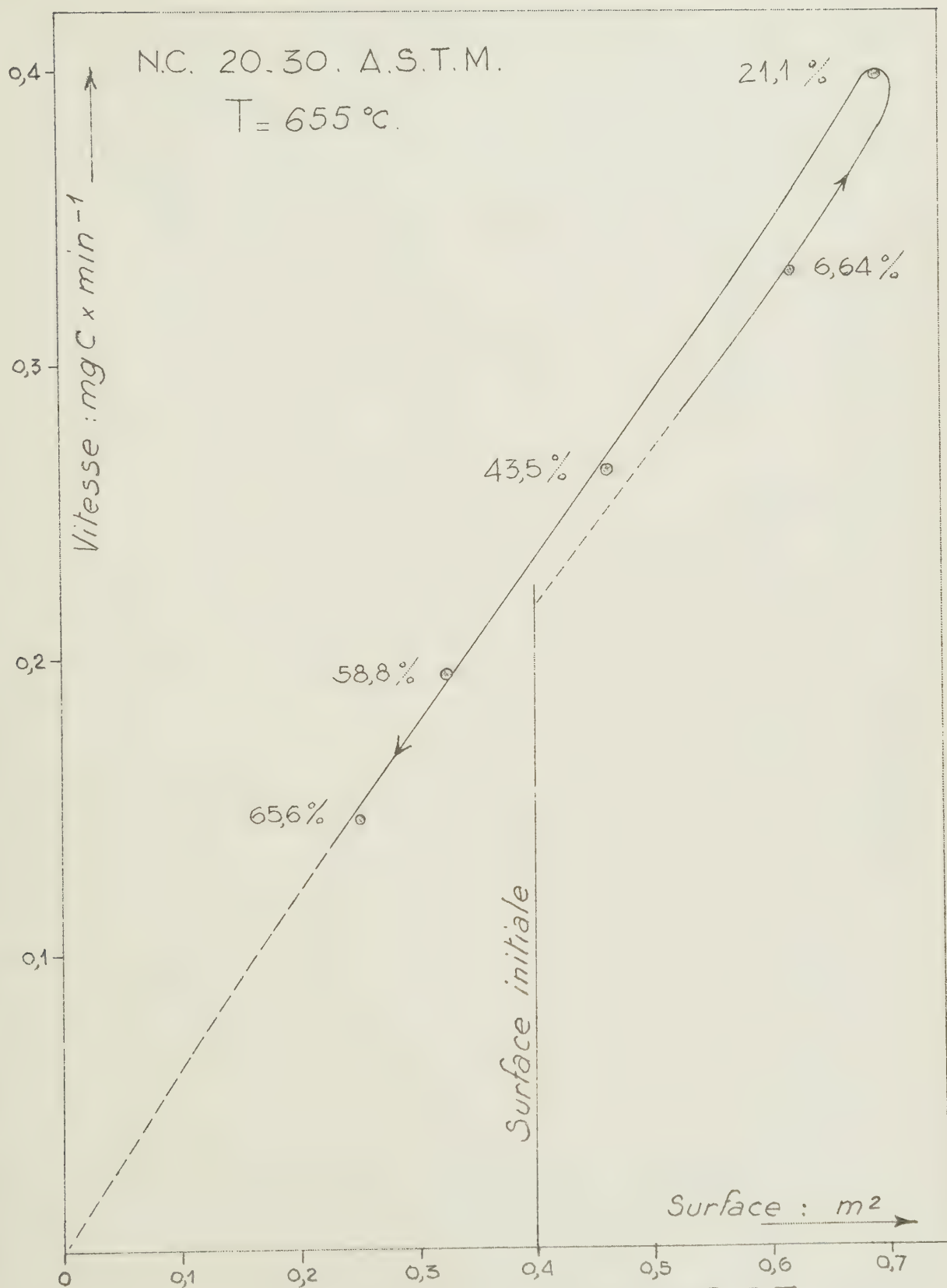


VITESSE DE GAZEIFICATION vs SURFACE B.E.T.

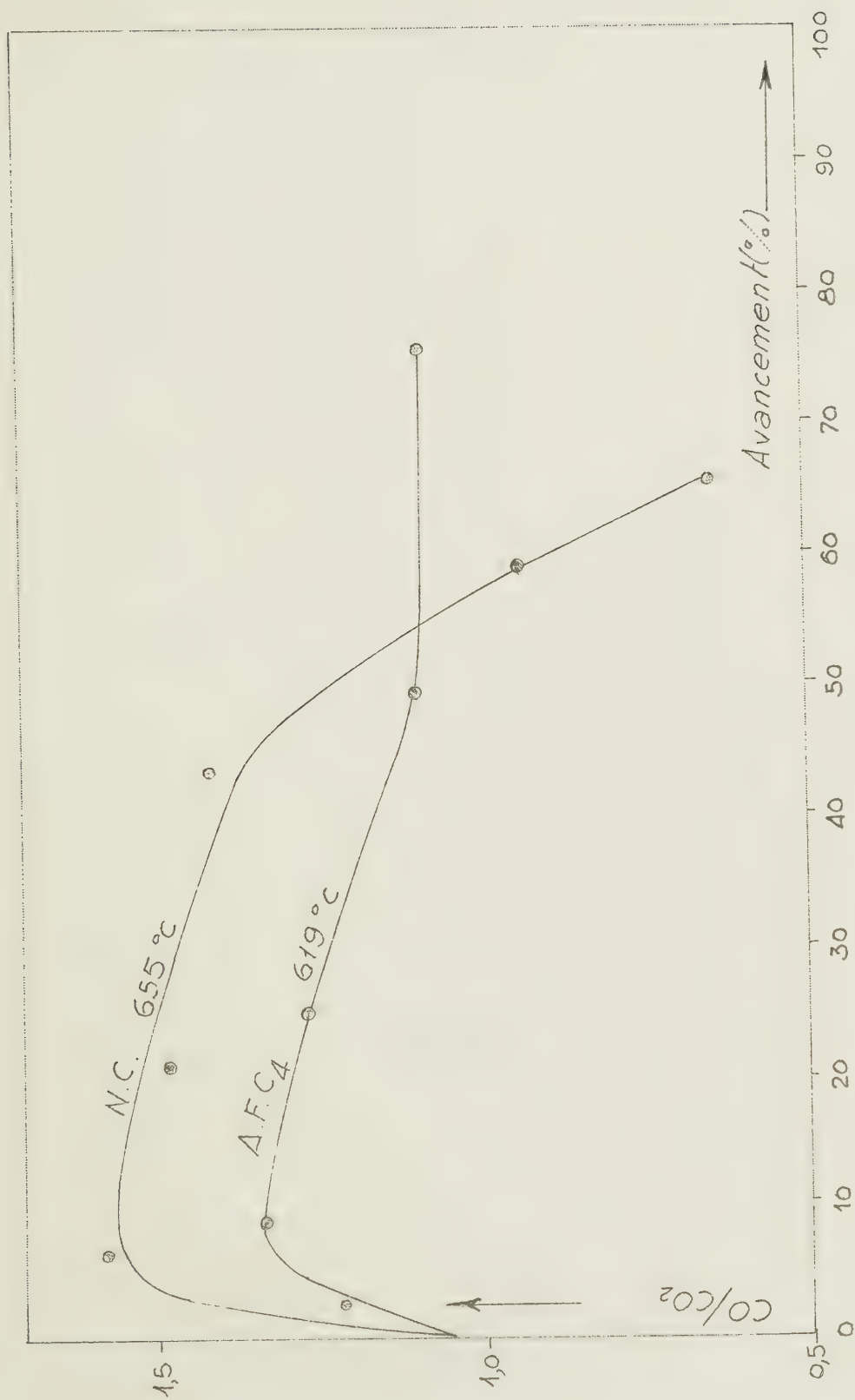


VITESSE DE GAZEIFICATION vs SURFACE B.E.T.

Fig:16



VITESSE DE GAZEIFICATION vs SURFACE B.E.T.



EVOLUTION DU RAPPORT CO/CO_2 —

Fig:17.

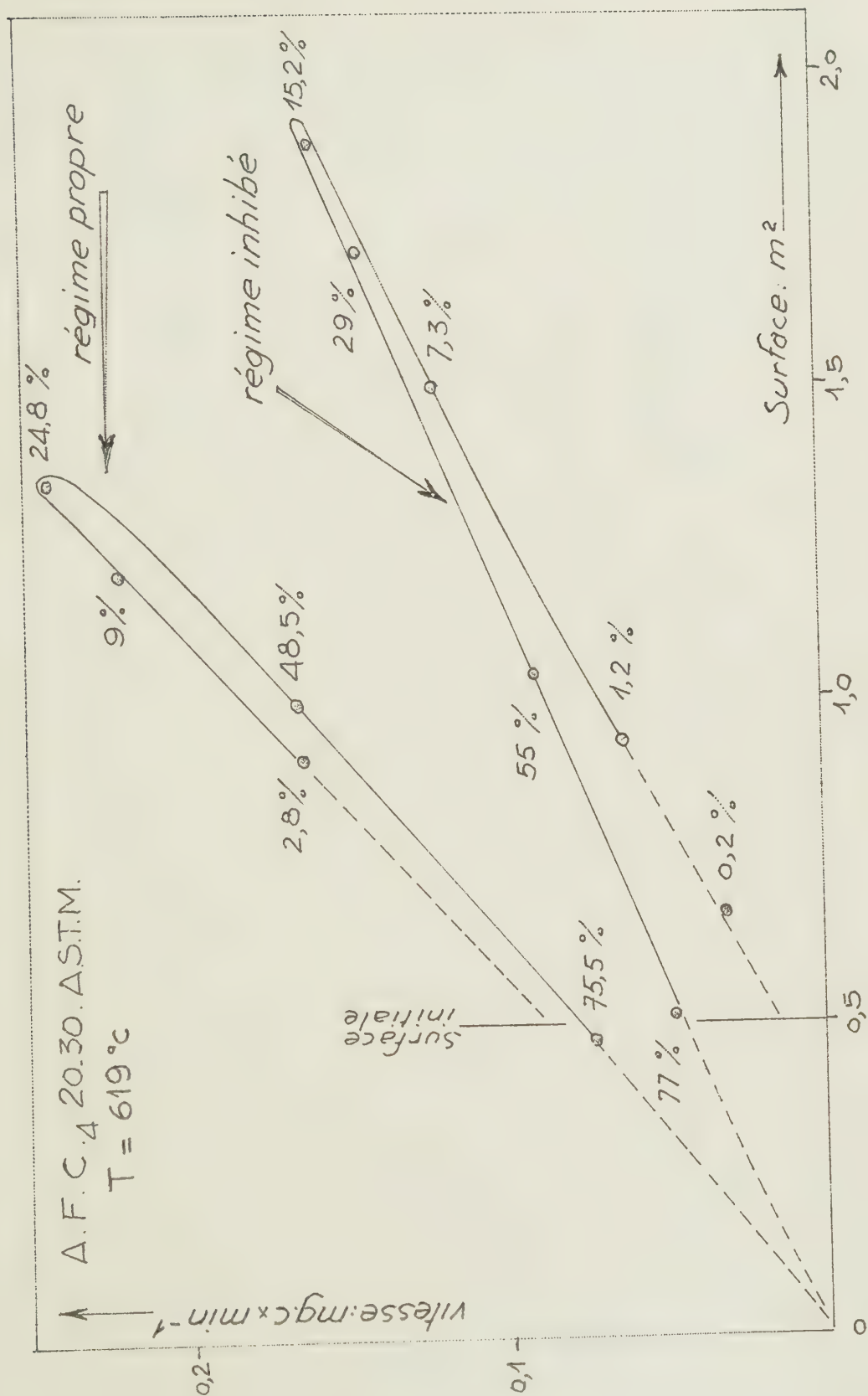


Fig: 18

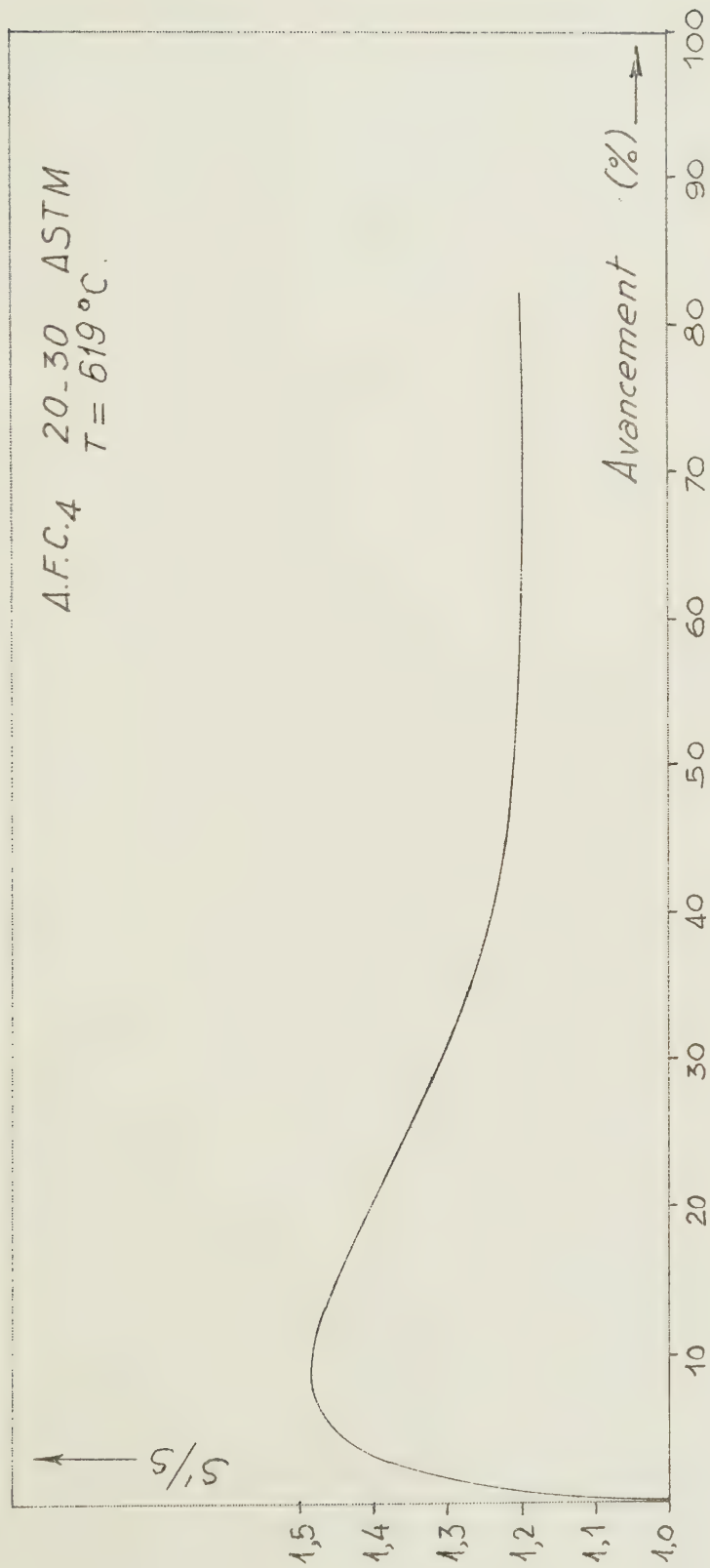


Fig:19

Fig:20a

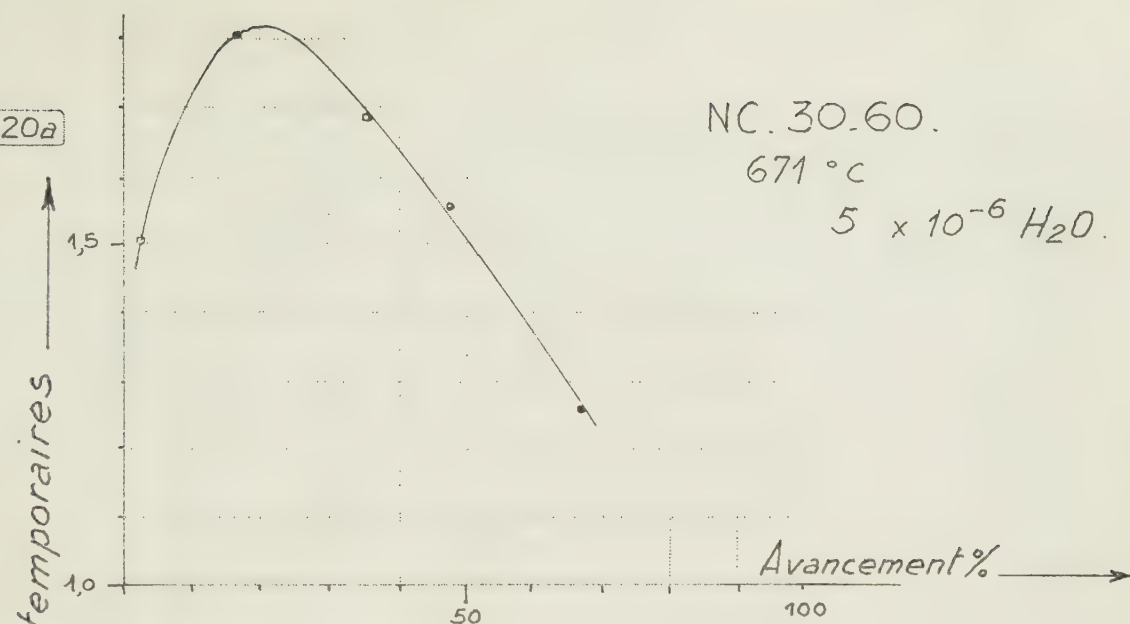


Fig:20b

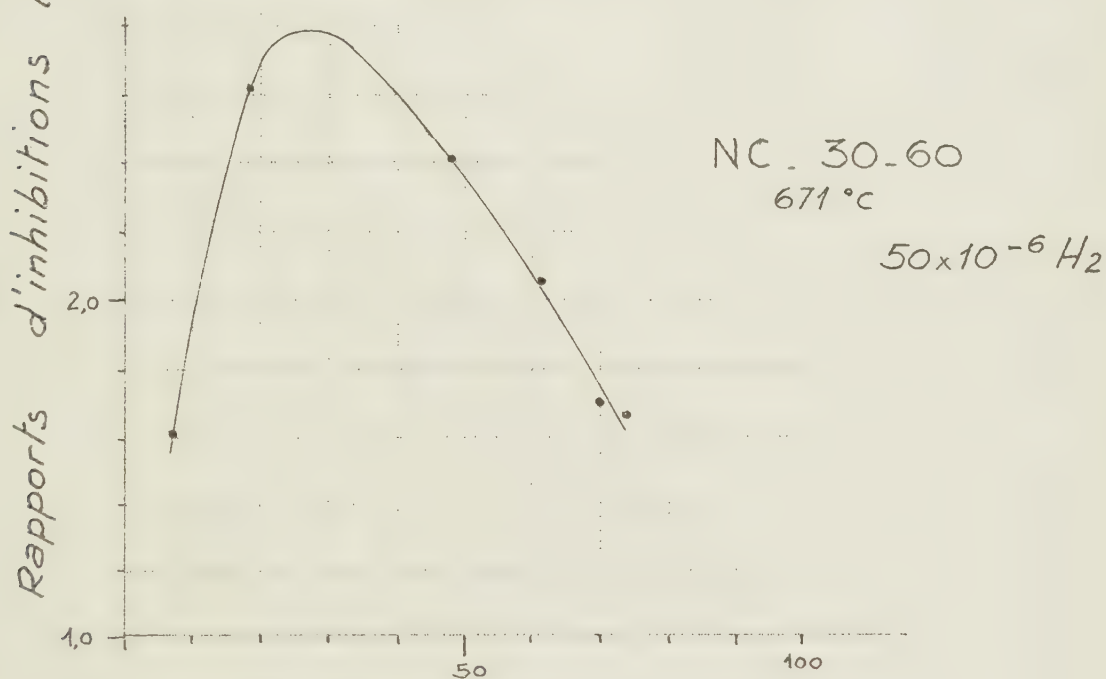


Fig:20c

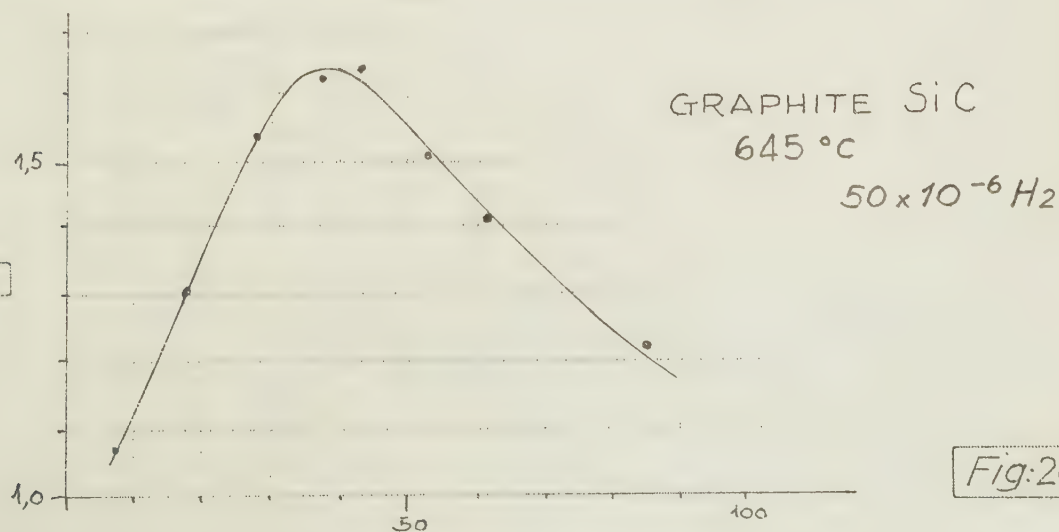


Fig:20

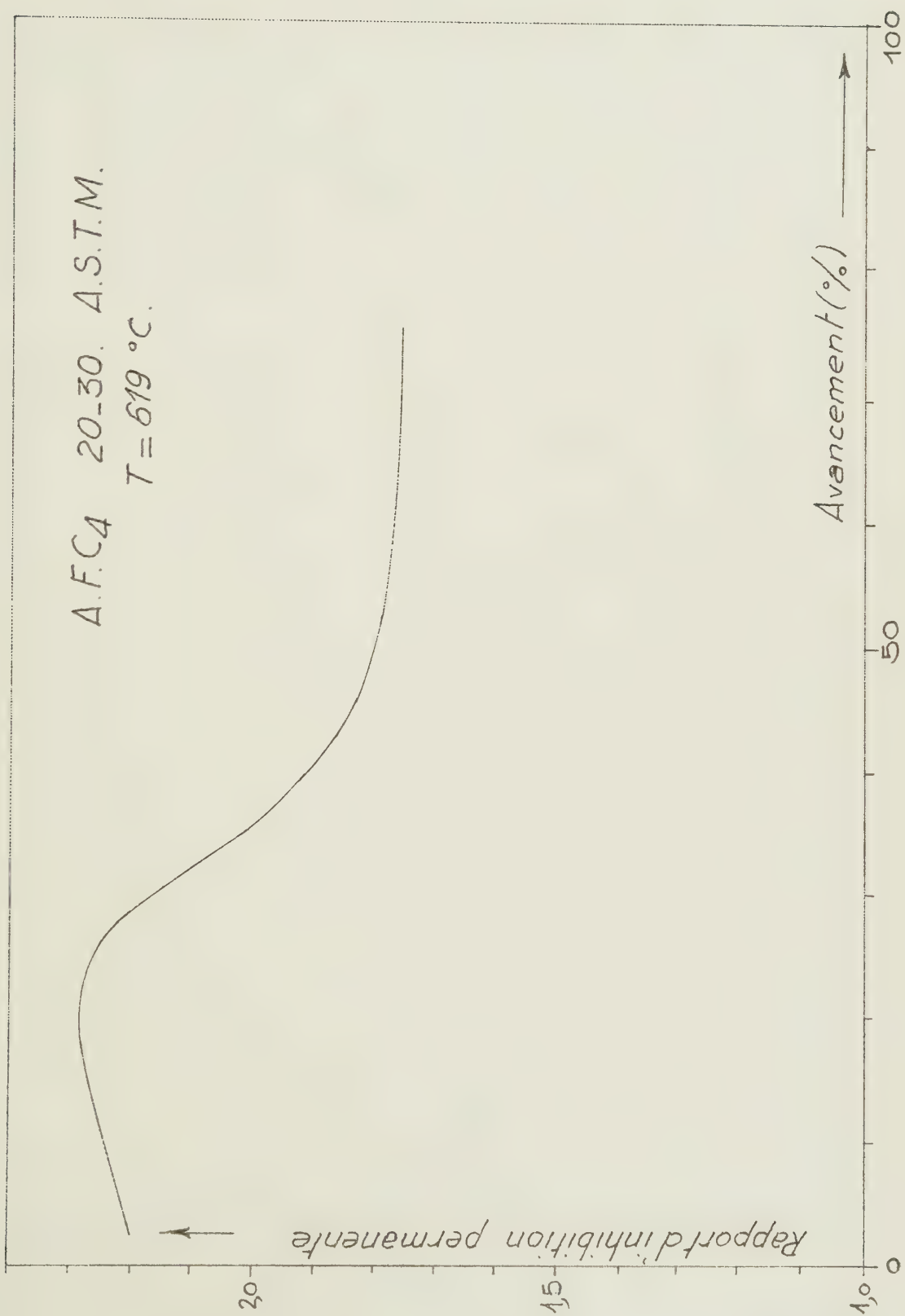


Fig:21

N.C. 30-60. A.S.T.M.

671 °C

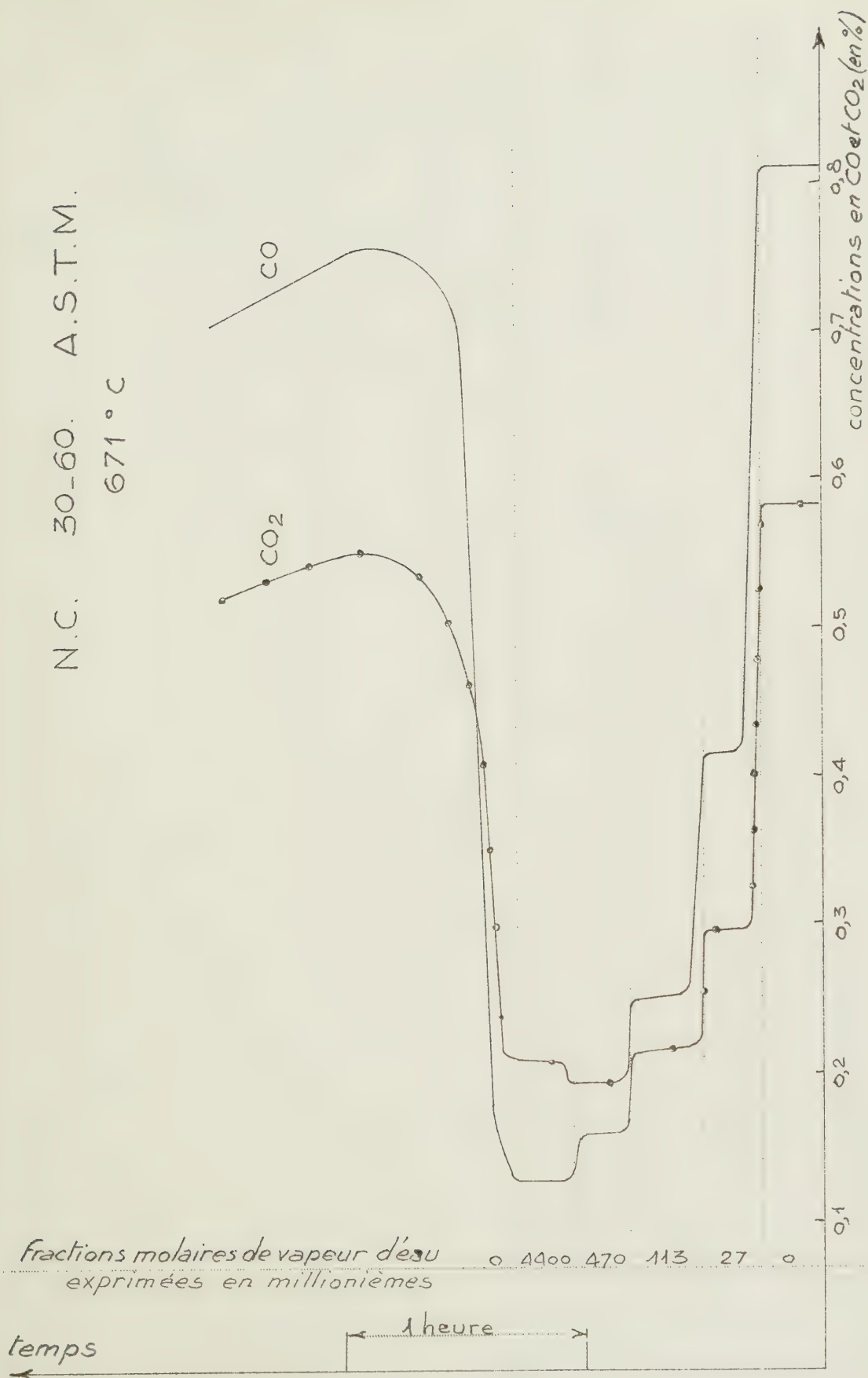


Fig: 22

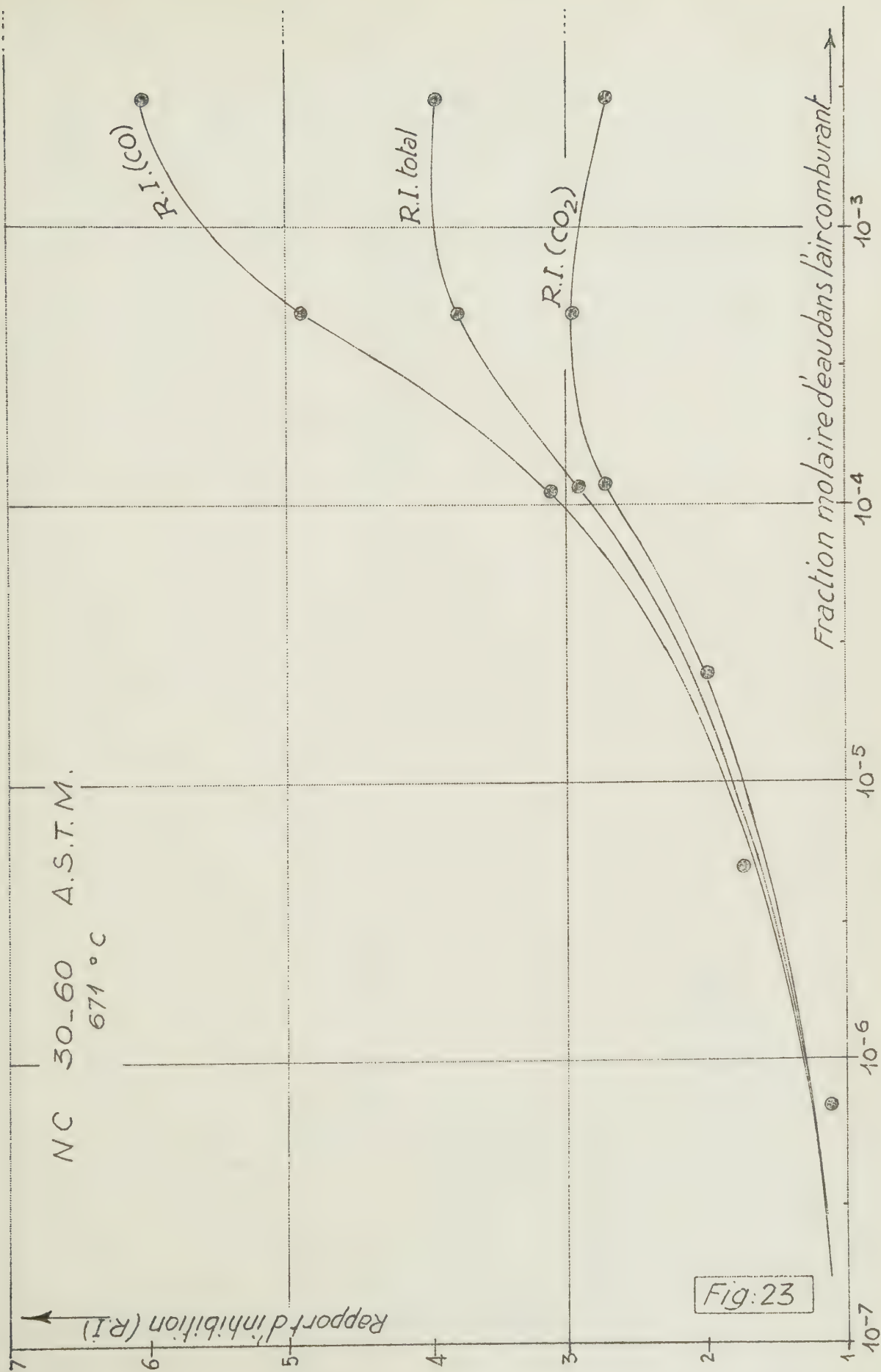


Fig:23

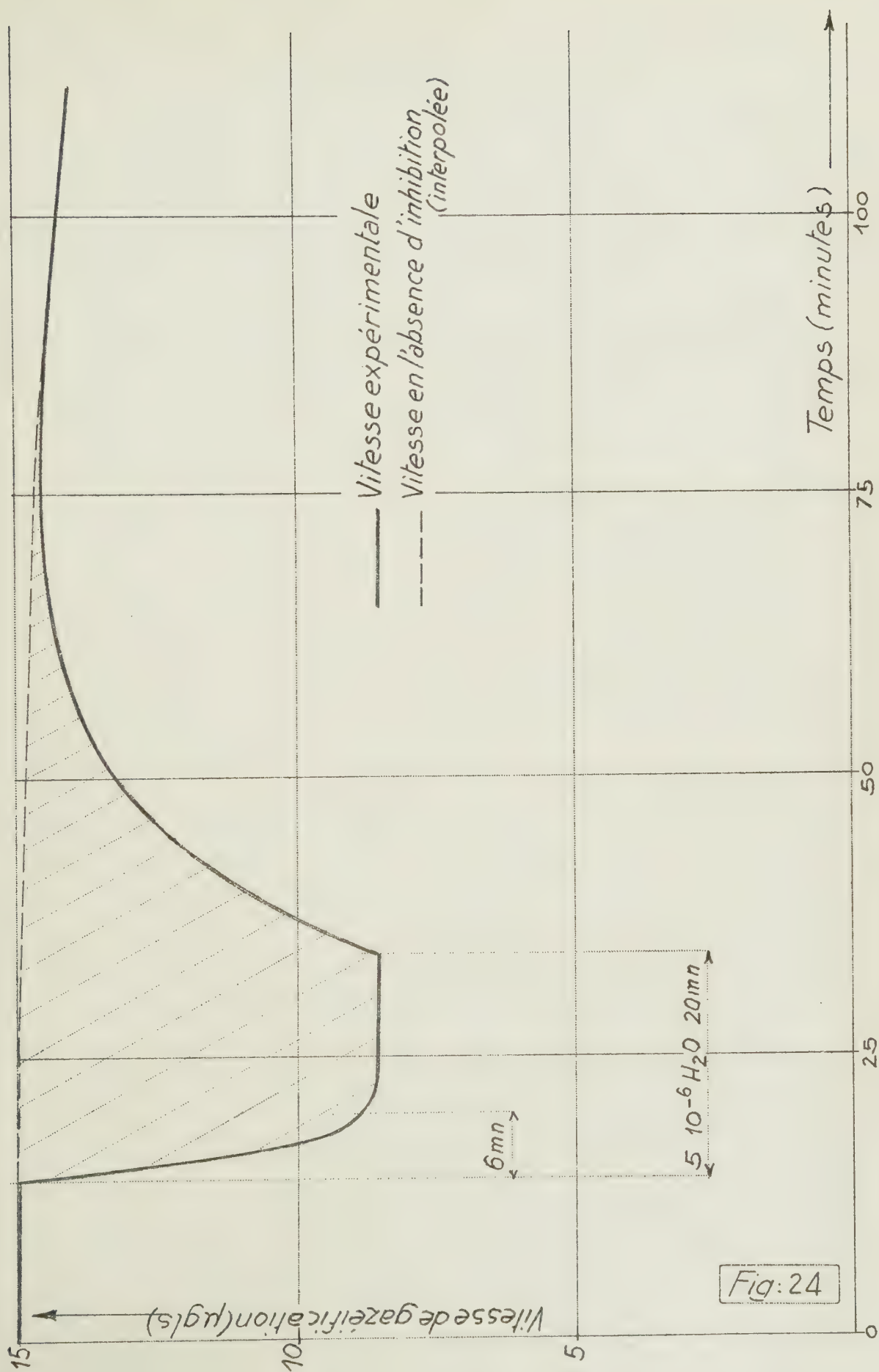


Fig: 24

- D E U X I E M E T H E S E -

Proposition donnée par la Faculté :

LES ZEOLITHES EN TANT QU'ADSORBANTS SELECTIFS DES GAZ

Vu et approuvé :

NANCY, le 14 Mars 1959

Le Doyen de la Faculté des Sciences :

E. URION

Vu et Permis d'imprimer :

NANCY, le 16 Mars 1959

Le Recteur de l'Académie de NANCY :

G. MAYER

